



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



ESTUDO COMPUTACIONAL DAS INTERAÇÕES INTERMOLECULARES DE
LÍQUIDOS IÔNICOS DERIVADOS DO CÁTION IMIDAZÓLIO COM POTENCIAL DE
CAPTURA DE CO₂

Luiz Eduardo Gomes da Cruz

SAPIENTIA AEDIFICAT

João Pessoa, 2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



ESTUDO COMPUTACIONAL DAS INTERAÇÕES INTERMOLECULARES DE
LÍQUIDOS IÔNICOS DERIVADOS DO CÁTION IMIDAZÓLIO COM POTENCIAL DE
CAPTURA DE CO₂

Luiz Eduardo Gomes da Cruz*

Dissertação apresentada como
requisito para obtenção do título de
Mestre em Química pela
Universidade Federal da Paraíba.

Orientador: Prof. Dr. Gerd Bruno Rocha

Coorientador: Prof. Dr. Sidney Ramos de Santana

*Bolsista Capes

SAPIENTIA AEDIFICAT

João Pessoa, 2022

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

C957e Cruz, Luiz Eduardo Gomes da.

Estudo computacional das interações intermoleculares de líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio com potencial de captura de CO₂ / Luiz Eduardo Gomes da Cruz. - João Pessoa, 2022.

96 f. : il.

Orientação: Gerd Bruno da Rocha.

Coorientação: Sidney Ramos de Santana.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Cátion imidazólio. 2. Líquidos iônicos. 3. Captura de CO₂. 4. Interações intermoleculares. 5. Dinâmica molecular. I. Rocha, Gerd Bruno da. II. Santana, Sidney Ramos de. III. Título.

UFPB/BC

CDU 544.354-128.4(043)

Assinaturas da Banca realizadas em modo Webconferência, digitalizadas e certificadas pelo Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha (SIAPE 1520134) em 27/07/2022 

Estudo computacional das interações intermoleculares de líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio com potencial captura de CO₂.

Dissertação de Mestrado apresentada pelo aluno Luiz Eduardo Gomes da Cruz e aprovada pela banca examinadora em 27 de julho de 2022.



Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha
Departamento de Química – CCEN/UFPB
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Sidney Ramos de Santana
Departamento de Química e Física, UFPB, Areia-PB
2º. Orientador



Prof. Dr. **Wesley Formentin Monteiro**
PUC-RS/Porto Alegre-RS
Examinador Externo



Prof. Dr. Otávio Luís de Santana
Departamento de Química – CCEN/UFPB
Examinador Interno

Assinaturas da Banca realizadas em modo Webconferência, digitalizadas e certificadas pelo Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha (SIAPE 1520134) em 27/07/2022 

Dedicatória

Dedico esse trabalho à minha esposa.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Deus que me deu a vida, por toda sua criação e forças para superar os desafios dela. A quem dedico as músicas: Fende os céus, Gregório McNutt e My sweet Lord, Billy Preston.

Nessa trajetória da química tive a felicidade de conhecer minha digníssima esposa, melhor amiga e parceira a quem sou completamente grato e dedico todo meu amor, Ingrid Cruz. A quem dedico a música: O dia que será pra sempre, Rodolfo Abrantes.

Sou grato a todos os meus familiares, em especial a minha tia Pinina, meu pai e meus irmão e aos que já se foram e continuam vivos em minha memória. A quem dedico a música: Um sonho, Nação Zumbi).

Agradeço ao meu orientador prof. Dr. Gerd Bruno Rocha, por todo processo de orientação, confiança, amizade e projetos futuros. Sabemos que quando mais uma vez estiveres na montanha, na tua volta dela a ciência ganhará mais um bloco sólido de conhecimento. A quem dedico a música: The call of the mountains, Eluveitie.

Agradeço ao meu coorientador prof. Dr. Sidney Ramos de Santana cujo apoio, orientação e cooperação sempre forneceram mais que resultados científicos, bons momentos. A quem dedico o álbum Rivers & Shores, Black Hill and Heklaa.

Aos basterds, que propuseram os rotineiros cafés, conversas jogadas foras e outras que foram parar numa linha de um artigo. A quem dedico o álbum: Elder, Lore.

Aos professores presentes na banca e pré-banca, fornecendo todo seu valioso conhecimento neste trabalho. E a todos professores que um dia passaram pelo meu caminho, gratidão. A quem dedico a música: A cidade, Chico Science e Nação Zumbi.

Agradeço ao prof. Dr. Marcus Seferin e todo seu grupo de pesquisa que nos introduzem a essa nova temática dos líquidos iônicos, cheias de desafios e planos futuros. Ao prof. Dr. Luciano Costa por todas riquíssimas discussões. A quem dedico a música: That's life, Frank Sinatra.

Agradeço aos meus amigos, por todo compartilhamento. A quem dedico a música: While your lips are still red, Nightwish)

Agradeço a Universidade Federal da Paraíba e programa de Pós-Graduação de Química por todo suporte e Capes pela bolsa de apoio a pesquisa, em especial ao professores Otávio Santana, Ary Maia, Iêda Santos, Karen Weber, Rodrigo Cristiano, Ricardo Lima e Liliana, que foram de grande valia em diferentes e distintos momentos, pessoas assim fazem a diferença na humanidade. A quem dedico a música: The writing on the wall, Iron Maiden.

Resumo

Os *líquidos Iônicos* desempenham uma gama de aplicações, sendo a captura de CO₂ uma delas. Tais aplicações tem motivado diversos estudos com o intuito de elucidar o comportamento das suas propriedades. *Líquidos iônicos* baseados no cátion imidazólio possuem características que auxiliam no processo de captura de CO₂ que, por sua vez, estão relacionadas as suas interações intermoleculares. O objetivo deste trabalho é o de compreender como as diferentes substituições no cátion imidazólio afetam suas forças intermoleculares e auxiliam na captura ao CO₂. Em uma parte do trabalho foram realizados cálculos de dinâmica molecular para 14 líquidos iônicos baseados no cátion imidazólio. As estruturas equilibradas tiveram um valor de coeficiente de determinação de 0,97 com a densidade experimental. Foram realizados cálculos de RDF, SDF e MSD na estrutura do sistema contendo 200 pares de líquidos iônicos. Após análises das trajetórias moleculares foram tomadas as estruturas representativas do sistema e realizados cálculos de NCI e DFT. A distância de equilíbrio entre o cátion e o ânion se manteve a mesma de modo geral. As interações entre o cátion e o ânion dispuseram-se prioritariamente em torno do anel imidazólio. Os cátions com cadeias alquilas entre 2 e 4 carbonos apresentaram um comportamento mais difuso, e os cátions funcionalizados, menos difusos. As interações de van der Waals se mostraram importantes para a formação do aglomerado de pares iônicos e a energia livre de interação demonstrou ser um importante condutor na formação do par iônico. O valor da energia de interação de Coulomb de longo alcance pode ser um indicador do potencial de captura de CO₂ de um LI.

Palavras-chave: Líquidos iônicos; Captura de CO₂; Cátion imidazólio; Interações Intermoleculares; Dinâmica Molecular; Cálculos Quânticos.

Abstract

Ionic liquids play a range of applications, with CO₂ capture being one of them. Such applications have motivated several studies with the goal of elucidate the behavior of its properties. *Ionic* liquids based on imidazolium cation have characteristics that aid in the CO₂ capture process, which in turn are related to their intermolecular interactions. The objective of this work is to understand how the different substitutions in imidazolium cation affect its intermolecular forces and assist in the capture of CO₂. Molecular dynamics calculations were performed for 14 ionic liquids based on imidazolium cation. The balanced structures had a coefficient of determination value of 0.97 with the experimental density. RDF, SDF and MSD calculations were performed in the system structure containing 200 pairs of ionic fluid. After the analysis of the molecular trajectories of these structures, the representative structures of the system were taken and calculations of NCI and DFT were performed. The equilibrium distance between cation and anion remained the same in general. The interactions between cation and anion were primarily around the imidazolium ring. Cations with alkyl chains between 2 and 4 carbons showed a more diffuse behavior and the cations functionalized, less diffuse. Van der Waals interactions proved to be important for the formation of the ionic pair cluster and interaction free energy proved to be an important driver in the formation of the ionic pair.

Keywords: Ionic liquids; CO₂ capture; Imidazolium cation; Intermolecular interactions; Molecular Dynamics; Quantum calculations.

Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura representativa do cátion imidazólio, com a cadeia alquila esmaecida.	21
Figura 2 - Estrutura do Imidazol com identificação das posições atômicas.....	23
Figura 3 - Esquema do algoritmo genérico de um cálculo de dinâmica molecular.....	27
Figura 4 - Descrição da ação do campo de força no cátion [C ₄ C ₄ im].	29
Figura 5 - Coeficiente de difusão empregando campos de força polarizável e não polarizável.	33
Figura 6 - Simplificação da análise obtida através do NCIPlot com isosuperfícies para cada tipo de interação.	39
Figura 7 - Representação gráfica da função de distribuição radial.	42
Figura 8 - Estruturas em linhas dos LIs utilizados no estudo.....	47
Figura 9 - Caixa de simulação para o [BenzC ₁ im] [NTf ₂] para realização da DM.	48
Figura 10 - Estruturas representativas das vizinhanças do ânion em torno do [BenzC ₁ im] obtidas pela TDO.....	49
Figura 11 – Comparação dos valores densidade experimental e calculada pela simulação para todos LIs.	51
Figura 12 - Função de distribuição radial do cátion como referência e o ânion a molécula observada.	52
Figura 13 - Função de distribuição espacial para os LIs substituídos nas posições N1 e N3 do cátion.	53
Figura 14 - Função de Distribuição Espacial para os LIs substituídos nas posições N1, N3, C2 e funcionalizados.	54
Figura 15 - Função de Distribuição Espacial para os LIs contendo o átomo mais distante do anel no conjunto referencial.....	56
Figura 16 - Deslocamento Médio Quadrático para as moléculas dos cátions.	57
Figura 17 - Isosuperfícies NCI para as vizinhanças do ânion em relação ao [BenzC ₁ im].	58
Figura 18 - Interações de van der Waals obtidas dos volumes das superfícies de interação obtidas pelo NCI para as vizinhanças dos cátions.	59
Figura 19 - Energia livre de interação para as vizinhanças dos cátions obtidas por cálculos de DFT.	61
Figura 20 - Energia do single-point para interação das vizinhanças dos cátions obtidas por cálculos de DFT.	62
Figura 21 – Energia das Interações de Coulomb de curto alcance.....	63
Figura 22 – Energia das interações de Coulomb de longo alcance.	64
Figura 23 - Energia das Interações de van der Waals.	65
Figura 24 - Matriz de correlação entre as energias das interações intermoleculares calculadas e dados experimentais da cosnatnte de Henry e viscosidade.	66
Figura 25 - Energias decompostas obtidas da DM para o [C ₁ C ₁ im] [NTf ₂].....	79
Figura 26 - Condições ambientes da simulação de produção para o [C ₁ C ₁ im][NTf ₂].	79
Figura 27 - Energias decompostas obtidas da DM para o [C ₂ C ₁ C ₁ im] [NTf ₂].....	80
Figura 28 - Condições ambientes da simulação de produção para o [C ₂ C ₁ C ₁ im][NTf ₂].	80
Figura 29 - Energias decompostas obtidas da DM para o [C ₂ C ₁ im] [NTf ₂].....	81
Figura 30 - Condições ambientes da simulação de produção para o [C ₂ C ₁ im][NTf ₂].	81
Figura 31 - Energias decompostas obtidas da DM para o [C ₂ im] [NTf ₂].....	82
Figura 32 - Condições ambientes da simulação de produção para o [C ₂ im][NTf ₂].....	82
Figura 33 - Energias decompostas obtidas da DM para o [C ₂ OHC ₁ im] [NTf ₂].....	83
Figura 34 - Condições ambientes da simulação de produção para o [C ₂ OHC ₁ im][NTf ₂].....	83
Figura 35 - Energias decompostas obtidas da DM para o [C ₃ C ₁ im] [NTf ₂].....	84
Figura 36 - Condições ambientes da simulação de produção para o [C ₂ C ₁ im][NTf ₂].	84
Figura 37 - Energias decompostas obtidas da DM para o [C ₄ C ₁ C ₁ im] [NTf ₂].....	84

Figura 38 - Condições ambientes da simulação de produção para o $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$	84
Figura 39 - Energias decompostas obtidas da DM para o $[C_4C_1im][NTf_2]$	85
Figura 40 - Condições ambientes da simulação de produção para o $[C_4C_1im][NTf_2]$	85
Figura 41 - Energias decompostas obtidas da DM para o $[C_4C_4im][NTf_2]$	86
Figura 42 - Condições ambientes da simulação de produção para o $[C_4C_4im][NTf_2]$	86
Figura 43 - Energias decompostas obtidas da DM para o $[C_8C_1im][NTf_2]$	87
Figura 44 - Condições ambientes da simulação de produção para o $[C_8C_1im][NTf_2]$	87
Figura 45 - Energias decompostas obtidas da DM para o $[C_8FC_1im][NTf_2]$	88
Figura 46 - Condições ambientes da simulação de produção para o $[C_8FC_1im][NTf_2]$	88
Figura 47 - Energias decompostas obtidas da DM para o $[C_{12}C_1im][NTf_2]$	89
Figura 48 - Condições ambientes da simulação de produção para o $[C_{12}C_1im][NTf_2]$	89
Figura 49 - Energias decompostas obtidas da DM para o $[BenzC_1im][NTf_2]$	90
Figura 50 - Condições ambientes da simulação de produção para o $[BenzC_1im][NTf_2]$	90
Figura 51 - Energias decompostas obtidas da DM para o $[C_6C_1im][NTf_2]$	91
Figura 52 - Condições ambientes da simulação de produção para o $[C_6C_1im][NTf_2]$	91
Figura 53 - Correlação do Coeficiente de difusão calculado e experimental.	94
Figura 54 - Interações atrativas fortes dos volumes das superfícies de interação obtidas pelo NCI para as vizinhanças dos cátions.	95
Figura 55 - Função de distribuição radial do cátion como a referência e a molécula observada.	96

Lista de abreviatura e sigla

[BenzC ₁ im]	- 1-Benzil-3-metilimidazólio
[BF ₄]	- Tetrafluoroborato
[C ₁₂ C ₁ im]	- 1-Dodecil-3-metilimidazólio
[C ₁ C ₁ im]	- 1,3-Dimetilimidazólio
[C ₂ C ₁ C ₁ im]	- 1-Etil-2,3-dimetilimidazólio
[C ₂ C ₁ im]	- 1-Etil-3-metilimidazólio
[C ₂ im]	- 1-Etilimidazólio
[C ₂ OHC ₁ im]	- 1-(2-Hidroxietil)-3-metilimidazólio
[C ₃ C ₁ im]	- 1-Propil-3-metilimidazólio
[C ₃ mpyr]	- 1-metil-1-propilpirrolidínio
[C ₄ C ₁ C ₁ im]	- 1-Butil-2,3-dimetilimidazólio
[C ₄ C ₁ im]	- 1-Butil-3-metilimidazólio
[C ₄ C ₄ im]	- 1,3-Dibutilimidazólio
[C ₆ C ₁ im]	- 1-Hexil-3-metilimidazólio
[C ₈ C ₁ im]	- 1-Octil-3-metilimidazólio
[C ₈ FC ₁ im]	- 1-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctil)-3-metilimidazólio
[fsi]	- Bis(fluorosulfonil)imida
[NTf ₂]	- Bis(trifluorometilsulfonil)imida
[PF ₆]	- Hexafluorofosfato
DFT	- Teoria do Funcional da Densidade
DM	- Dinâmica Molecular
GN	- Gás Natural
LIs	- Líquidos Iônicos
MSD	- Deslocamento Quadrático Médio
NCI	- Interações Não Covalentes
RDF	- Função de Distribuição Radial
SDF	- Função de Distribuição Espacial
TDO	- Sobreposição de Desenvolvimento Temporal

Sumário

1. Introdução.....	12
2. Objetivos	16
3. Fundamentação Teórica	18
3.1 Líquido Iônico	18
3.2 Uma breve História	19
3.3 Cátion Imidazólio.....	21
3.4 Efeitos na modificação do Cátion Imidazólio	23
3.5 Dinâmica Molecular.....	26
3.6 Líquidos Iônicos, Campo de Força	27
3.7 Interações Não Covalentes	37
3.8 Análise de Trajetória de Dinâmica Molecular	40
3.9 Função de Distribuição Radial	41
3.10 Função de Distribuição Espacial	42
3.11 Deslocamento Médio Quadrático.....	43
3.12 Cálculos Quânticos envolvendo LIs.....	43
4. Metodologia	47
5. Resultados e Discussão	51
6. Conclusão.....	69
7. Perspectivas.....	71
8 Referências.....	72
Apêndices	79

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

Uma questão ambiental que tem sido recorrente nas mesas de debates das instituições mundiais é o aumento da temperatura do planeta. O aquecimento ocorre anualmente a uma taxa média de 0,17 °C desde a década de 1970 (BLUDE; ARNDT, 2015; HANSEN *et al.*, 2006). Por sua vez, algo que está relacionado a esse aquecimento é a emissão de dióxido de carbono na atmosfera.

As emissões de dióxido de carbono na atmosfera cresceram a uma taxa média de 0,9% ao ano durante a década de 1990, tendo um aumento significativo na década de 2000, sofrendo uma desaceleração em meados de 2014 a 2016 para pouco menos que 0,9%. De forma mais específica, as emissões de dióxido de carbono provenientes da queima do gás natural (GN) têm aumentando de modo constante e quase ininterruptamente por quase meio século e atualmente este é o fator que apresenta o maior crescimento nas emissões de dióxido de carbono. Ainda assim, o GN tem a vantagem de emitir 40% menos dióxido de carbono na sua queima do que o carvão (GALIK, 2020).

As emissões de gás carbônico são uma preocupação de modo geral, mas as emissões provenientes do GN ganham um destaque pontual. No Brasil, as descobertas das reservas de Pré-Sal de petróleo e GN geraram uma sobrevida ao mercado de exploração e produção dos combustíveis fósseis. Uma característica que diferencia as reservas brasileiras das demais ao redor do mundo são os elevados índices de CO₂ contido no GN, que podem chegar até 40%. Por esse motivo, o GN contido no Pré-Sal requer um tratamento, a fim de que ele seja purificado, tornando possível sua comercialização.

O fator determinante para que haja um processo de purificação e comercialização é acertado pela resolução da ANP N° 16 de 17/06/2008, que implica em uma tolerância de apenas 3% de CO₂ e entre 10 – 13 ppm de H₂S em GN, a depender da região do Brasil. Isto torna necessário o investimento em tecnologias capazes de capturar o gás com eficácia e que sejam de baixo custo, tendo em vista que esses processos atualmente utilizados são bastante onerosos (NAIMS, 2016).

Apesar da captura de CO₂ ser o fator determinante para o uso do GN, inevitavelmente passa a existir o questionamento do que deve ser feito com o gás retido. Nesse sentido, o desafio é o desenvolvimento de tecnologias que sejam econômica e ambientalmente viáveis para serem

empregadas nos próximos anos (MATTHIAS FINKENRATH, 2011; STUART HASZELDINE, 2009). Embora o risco da estocagem de CO₂ para humanos e ecossistemas seja eminente, o processo de captura de CO₂ é uma questão central, devido ao impacto ambiental positivo produzido na baixa emissão de CO₂.

Uma alternativa plausível é a sua conversão do CO₂ em um produto de alto valor, como o processo de carbonatação de bebidas na indústria alimentícia, semicondutores na indústria de eletrônicos, polímeros, plásticos, fertilizantes na indústria química e ainda seu uso na produção de combustível sintético. Ainda não existe uma tecnologia dominante na área de captura, estoque e utilização do CO₂, apesar da resolução dessa problemática envolver um elevado impacto ambiental e econômico (PARK; LEE, 2003). Desse modo, fica evidenciado que o estudo e a prospecção de novas tecnologias nesta área é um fator determinante para o desenvolvimento sustentável da indústria de forma abrangente e, de um modo particular, à viabilidade do uso do GN de forma ambientalmente responsável.

Nesse sentido, uma classe de solventes orgânicos que tem emergido nas últimas décadas como uma nova tecnologia para a captura de CO₂ são os líquidos iônicos (LIs), os quais têm proporcionado uma larga escala de aplicabilidade devido a sua versatilidade (GHANDI, 2014; WELTON, Tom, 2018). Suas aplicações vão desde o seu uso como solventes, cristais líquidos, eletrólitos, lubrificantes, baterias e até mesmo cristalização de proteínas (SHUKLA; SAH, 2013). Desse modo, os LIs podem ser usados como uma nova tecnologia para a captura de CO₂ (AGHAIE; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2018; ZHENG *et al.*, 2014).

Os LIs podem ser formados por duas moléculas, um cátion e um ânion. A formação do par iônico está intrinsicamente relacionada com suas propriedades estruturais e termodinâmicas. Por esse motivo, o estudo particular da ação das moléculas na formação do par e suas propriedades adquiridas se faz importante. Especificamente tratando-se do cátion, é conhecido que o aumento da cadeia carbônica e a deslocalização da carga afetam consideravelmente a solubilidade do CO₂ no LI (SHARIATI; PETERS, 2004).

Deste modo, elucidar o efeito do cátion e analisar a alteração das propriedades moleculares se torna de extrema importância para o entendimento do comportamento das propriedades e prospecção de novos LIs. Com este intuito, muitas pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de entender o comportamento desses compostos.

Uma forma interessante de elucidar as propriedades e comportamentos dos LIs é o uso de técnicas de simulação e modelagem molecular. Tais técnicas, quando aplicadas corretamente,

desempenham um papel importante para o estudo destes sistemas, possibilitando a predição de propriedades moleculares e auxiliando na análise de dados experimentais (ZHAO, Z. *et al.*, 2022).

Neste trabalho é proposta a análise das interações intermoleculares de LI baseados no cátion imidazólio. As interações intermoleculares em LIs desempenham um papel fundamental na estrutura do par iônico e de suas propriedades.

Capítulo 2

Objetivos

2. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é:

- Compreender como as forças intermoleculares nos LIs da família do cátion imidazólio desempenham um favorecimento deste cátion na captura do CO₂.

Os objetivos específicos são:

- Realizar a simulação de dinâmica molecular de uma coleção de LIs conhecidos na literatura e representativos da família do cátion imidazólio.
- Obter de forma sistemática as estruturas moleculares representativas da dinâmica molecular.
- Aplicar cálculos quânticos para elucidar o papel das interações intermoleculares nos LIs.
- Avaliar como as alterações no cátion imidazólio afetam as suas forças intermoleculares.

Capítulo 3

Fundamentação Teórica

3. Fundamentação Teórica

3.1 Líquido Iônico

Nas últimas duas décadas, LIs têm chamado a atenção como uma família de moléculas muito versáteis com diversas aplicações em vários campos do conhecimento além da Química (WELTON, Tom, 2018). Inicialmente, os LIs sempre foram retratados como sais líquidos a temperatura ambiente. Porém, também podem ser classificados de outras formas, como: solventes orgânicos não convencionais, eletrólitos, pares iônicos, sais orgânicos líquidos, líquidos iônicos a temperatura ambiente, sais fundidos. Todas estas denominações podem descrever um LI. Com tantas possibilidades, fica a pergunta: como definir um LI?

Esta questão permeia a literatura, os pesquisadores percussores dos LIs não realizaram uma delimitação clara para cada termo que compõe a sua definição. Desta forma, é preciso elucidar o que deve ser caracterizado quando se tem em mente um LI (XU, J. *et al.*, 2014). Um ponto desta questão é voltado para uma afirmação que se tornou recorrente na literatura: LIs são sais líquidos a temperaturas menores que 100 °C. Talvez o objetivo de fazer tal afirmação fosse o de não incluir sais inorgânicos fundidos em altas temperaturas na definição proposta. Lamentavelmente, alguns LIs ficam de fora dessa definição, ou seja, ela é demasiadamente restritiva.

Não existem evidências científicas para assegurar que um sal com ponto de fusão de 100 °C é essencialmente diferente de outro a 110 °C (XU, C.; CHENG, 2021). Na verdade, esse valor de temperatura apenas limita a definição de LIs, e existem muitas aplicações de LIs que não se enquadram nesta definição. Um exemplo disto é o uso de LIs em um novo método para a eletrodeposição de catalisadores de oxidação de água, o qual ocorre a 130 °C. Na realidade, qualquer definição que inclua a temperatura como critério pode ser demasiadamente restritiva, como o termo “temperatura ambiente”.

Outro dilema é que, de maneira restrita, LI implica que o líquido é formado apenas de íons, sem espécies neutras presentes. O fato é que os LIs são exatamente isto, compostos moleculares iônicos em estado líquido classificados como sais orgânicos.

O termo *líquido iônico* muitas vezes foi utilizado apenas para se referir a sais líquidos à temperatura ambiente, e a definição desde então tem sido objeto de ampla discussão ao longo do tempo, evoluindo até chegar cada vez mais próxima da real natureza dessas espécies (XU, C.; CHENG, 2021). A definição que emerge de modo mais prático é a que abordamos anteriormente: um líquido composto inteiramente de íons (XU, J. *et al.*, 2014).

Por esta definição, um LI é diferente de um sal fundido? Não. Pode-se averiguar essa situação particularizando os termos. O termo *sal fundido* se refere a apenas a uma característica dos LIs, a sua fase líquida. O termo *líquido iônico* incorpora essa propriedade, mas também tantas outras possíveis características. Por exemplo, considerando-se a mistura de sais composta por $[C_3mpyr][NTf_2]$ e $Na[fsi]$, essa mistura é um líquido a temperatura ambiente e, por definição, um LI. Contudo, um LI pode ser formado por diferentes pares de íons.

Talvez o que permeie a existência de toda essa discussão é a ausência da limitação de cada termo vinculado a determinada propriedade. Em meio aos escritos, facilmente, sal fundido pode ser uma referência a uma misturais de sais, quando descreve um LI, mesmo sabendo que o termo está no singular, o que por si só indicaria apenas um composto.

Com tudo isso em mente, pode-se estabelecer conceitualmente. Muitas vezes o nome atribuído está intimamente relacionado a propriedade de destaque que possibilita uma aplicação. Neste trabalho, assume-se nomear tais materiais de LI.

3.2 Uma breve História

Desde o século XIX cientistas têm trabalhado com variadas pesquisas envolvendo LIs. Descobertas são feitas, abrindo novos campos de pesquisa, investigando possíveis aplicações, diferentes famílias de LIs surgem, milhares de artigos são produzidos todo ano e, o mais importante, como estas descobertas ajudam a sociedade a resolver seus desafios.

Toda essa trajetória se inicia com a ação de alguns pioneiros, como Wilkes, Hussey e Seddon, mas a primeira publicação reportando um sal líquido a temperatura ambiente foi de Welton, em 1914 (HALLETT; WELTON, Tom, 2011). Na ocasião foram descritas as propriedades físicas do nitrato de etilamônio $[C_2H_5NH_3]NO_3$, com o ponto de fusão de 12 °C. Posteriormente, Hurley e Wier prepararam outros sais líquidos a temperatura ambiente,

formando misturas com o AlCl_3 (HURLEY; WIER, 1951). Osteryong revolucionou esta área reportando novos sais formados com AlCl_3 em 1978, os quais podem ser considerados como a primeira geração de LIs (GALE; GILBERT; OSTERYOUNG, 1978). Em 1982, Hussey e Wilkes investigaram o efeito da mudança do cátion nos LIs, processo no qual foram descobertos os líquidos baseados no dialquilimidazólio, os quais constituíram uma nova geração de LIs.

A descoberta da primeira geração de LIs foi um grande avanço neste campo, mas suas aplicações eram muito limitadas devido a sua natureza higroscópica. Por esse motivo, eles não eram adequados a aplicações tecnológicas ao ar livre. Todavia, algo diferente ocorreu com a segunda geração de LIs. Wilkes e Zaworotko reportaram a síntese de LIs baseados no dialquilimidazólio que eram estáveis em contato com o ar e água. Ocorria que, na troca aniônica com íons hidroliticamente mais estáveis, formavam-se LIs inertes a atmosfera e insensíveis a água (WELTON, Tom, 2018).

Após essa descoberta, novas aplicações se tornaram possíveis. Os pares iônicos precursores nessa época foram o $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ e o $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ os quais continuam sendo estudados até hoje (SHIFLETT; SCURTO, 2017). Concomitantemente, a quantidade de descobertas de novos LIs da segunda geração cresceu rapidamente e um tipo de cátion muito específico tomou a cena, os LIs baseados no cátion imidazólio (DUPONT, 2004).

O uso desses novos tipos de cátions associados a ânions hidrofóbicos deu início aos LIs mais modernos, como conhecidos recentemente. A tendência atual é a busca por aplicações nas mais variadas áreas tecnológicas, desde sistemas biomoleculares, como proteínas, até mesmo sistemas inorgânicos, como baterias, e principalmente captura de CO_2 (HAN *et al.*, 2022; ZHANG, L.; AL-MAMUN, 2022; ZHAO, Z. *et al.*, 2022).

As diversas aplicações utilizando LIs são motivadores para novas pesquisas e continuidades de trabalhos já existentes. A utilização de LIs requer a associação correta de propriedades específicas para substituir tecnologias químicas mais tradicionais. Frequentemente essas substituições estão relacionadas a melhor sustentabilidade, desempenho, eficiência e a qualidade dos produtos e processos (KAUR; KUMAR; SINGLA, 2022).

No processo de captura de CO_2 a escolha de um LI com alta capacidade de captura não é apenas o desejado. Além disso, é necessário pensar na sua utilização numa escala de comercialização industrial, o que requer um pensamento em todo custo que envolvido no processo. Uma propriedade associada a LI usados nesta aplicação é a alta viscosidade, que

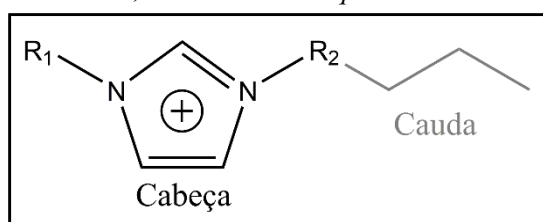
apesar de contribuir na captura, torna dificultoso o manuseio durante o uso em qualquer processo (ZHANG, Z. *et al.*, 2020).

É indispensável conservar a qualidade e eficiência quando empregado LIs em processos industriais. A escolha adequada dos LIs a serem utilizados é imprescindível. Este é um trabalho onde os profissionais mais capacitados a realizarem são os cientistas, pois são esses profissionais que fornecem novos *design* de LIs com o conjunto desejado de propriedades para alcançar uma aplicação específica. Devido a isso, a falta de comunicação entre a indústria e a academia pode ser a responsável pela limitação da utilização de LIs em larga escala.

3.3 Cátion Imidazólio

Os cátions presentes em LIs são geralmente compostos orgânicos de baixa simetria e podem ter seu corpo molecular descrito como um monômero de uma micela. A chamada “cabeça do cátion” ou melhor, sua parte central, comumente contém um nitrogênio carregado positivamente, e sua “cauda” seria a cadeia alquila. Esta breve descrição é útil para apresentar as estruturas das famílias dos cátions mais comuns como os baseados no imidazólio, amônio, piridínio e pirazólio. Conforme a Figura 1, as substituições mais comuns ocorrem na posição R₁ e R₂, sendo a última a mais utilizada para o aumento da cadeia alquila, de acordo com o esmaecimento da cauda na imagem.

Figura 1 - Estrutura representativa do cátion imidazólio, com a cadeia alquila esmaecida.



De um modo geral, as pesquisas mais atuais estão voltadas para os LIs baseados em cátions assimétricos dialquilimidazólio. Todo este foco pode ser justificado devido as suas propriedades. A alta viscosidade dos LIs é hoje sua maior característica limitante para diversas aplicações, pois reduz a sua condutividade e afeta a performance de suas demais características em temperaturas baixas.

Os LIs baseados no cátion imidazólio se sobressaem bem em relação a viscosidade. É observado que LIs com ânions em comum e cátions com cadeias alquílicas semelhantes apresentam viscosidade que aumenta em função das diferentes famílias de cátions: imidazólio < piridínio < pirrolidínio (CROSTHWAITE *et al.*, 2005). Embora ainda considerável, a família do cátion imidazólio possui a menor viscosidade, mas ela ser menos viscosa que as demais, oferece uma vantagem de maior maleabilidade em relação as outras. Esta característica é de interesse industrial, porque facilita o manuseio do material em meio aos processos.

Além de sua menor viscosidade os cátions baseados no imidazólio tem estabilidade eletroquímica menor em relação ao demais cátions: imidazólio < amônio < pirrolidínio < fosfônio (TIAN *et al.*, 2012). E, através da associação com diferentes ânions, como o [NTF₂] que tem baixa viscosidade, a janela eletroquímica pode ser otimizada, conferindo a esses cátions uma gama maior de aplicações envolvendo eletroquímica, como baterias e supercondutores.

Um aspecto adicional que deve ser mencionado é que, de modo geral, o ânion é creditado como sendo a peça chave na solubilidade de CO₂ por LIs, no qual o cátion atua como um papel secundário. O CO₂ e o ânion interagem entre si como um ácido e uma base de Lewis. Isto já é estabelecido por resultados experimentais e teóricos (ANTHONY *et al.*, 2005; CADENA *et al.*, 2004). Todavia, esse papel de coadjuvante na captura de CO₂ é importante no estabelecimento do par iônico estável para conservação das propriedades de interesse, bem como o uso do cátion que potencialize o protagonismo do ânion nessa aplicação.

O cátion pode ainda assim não agir apenas como auxiliar no processo de captura de CO₂, mas também agir diretamente na captura, como sendo um segundo sítio de captura de CO₂. Este tipo de interação acontece com o sistema π catiônico na região do anel imidazólio, mesmo na presença de ânions que tem forte interação com o CO₂ (HOLLÖCZKI *et al.*, 2013). Isto indica que a interação do CO₂ com o anel aromático aumenta a sua solubilidade em LI.

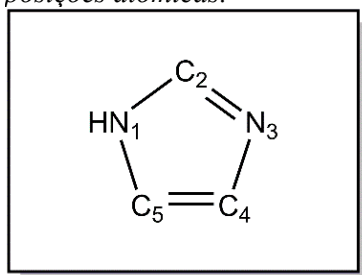
Ademais, a baixa viscosidade dos cátions baseados no imidazólio demonstra que tal classe de LIs pode desempenhar uma melhor aplicação na captura de CO₂ associado a ânions com alta afinidade ao gás. Como tais ânions costumam ser mais viscosos, a baixa viscosidade do cátion contribui para um material de melhor performance industrial, o que motiva estudos voltados para cátions que promovam maior solubilidade do CO₂ em LIs.

3.4 Efeitos na modificação do Cátion Imidazólio

Uma das mais importantes vantagens das propriedades dos LIs está no seu controle através da modificação da estrutura. Por meio de alterações no cátion, as propriedades do líquido podem ser afetadas, tais como ponto de fusão, viscosidade, flexibilidade e polaridade, entre outras. Dessa forma, investigar a estrutura e analisar as propriedades associadas as alterações estruturais é fundamental no entendimento do comportamento do LI.

O primeiro passo para realizar tal tarefa é observar a correlação das modificações locais com suas propriedades. Na Figura 2 é apresentada a numeração atômica mais comum atribuída aos átomos do anel imidazólio. Os fatores estruturais comumente estudados nos cátions são alquilações dos átomos de H no anel aromático na posição do N3, muitas vezes dando origem as cadeias carbônicas longas.

Figura 2 - Estrutura do Imidazol com identificação das posições atômicas.



As possíveis alterações realizadas no cátion também afetam a interação cátion-ânion em LIs puros. As interações não são realizadas de maneira isolada dentro de um sistema com várias moléculas de LI, mas através de um aglomerado. O que deve prevalecer no sistema para que as interações ocorridas sejam ideais é a carga total do sistema ser neutra.

O cálculo da energia livre de Gibbs pode fornecer o entendimento de como cada alteração no cátion corresponde a sua interação com o ânion (HU; PENG, 2013). Tal processo pode ser resumido pela contribuição de duas parcelas de energia, conforme a equação 1:

$$G = G_{\text{entrópico}} + G_{\text{entálpico}} \quad (1)$$

onde G é a energia livre de Gibbs referente a interação formada entre cátion e ânion, $G_{ent\acute{r}opico}$ é a contribuição que surge dos diferentes tamanhos e formas estruturais do cátion e do ânion e $G_{ent\acute{a}lpico}$ a contribuição das forças intermoleculares, de acordo com a equação 2. As interações entre cátion e ânion são tipicamente interações de Coulomb, van der Waals, ligações de H e interações π - π e n - π .

O termo entálpico é composto por três parcelas: $G_{ion-ion}$, as interações de longo alcance, G_{van} , resultante das interações de curto alcance (van der Waals), e G_{esp} , emergente das ligações de H e interações mais específicas.

$$G_{ent\acute{a}lpico} = G_{ion-ion} + G_{van} + G_{esp} \quad (2)$$

Através dessa modelagem é possível avaliar substituições no anel imidazólio. A metilação na posição C2 do anel reduz o valor da $G_{ion-ion}$, observando-se o mesmo comportamento para a deslocalização da carga. Para as cadeias alquílicas formadas na posição N3 do anel imidazólio $[C_nClim][Tf_2N]$ com $0 \leq n \leq 10$ foi encontrado que o aumento da cadeia não altera drasticamente a polaridade e a constante dielétrica. Além disso, $G_{ion-ion}$ diminui progressivamente com o tamanho da cauda (HU; PENG, 2013).

O ponto de fusão pode ser alterado tanto por mudanças nos grupos de cabeça do cátion como na calda. A etilação na posição C2 aumenta o ponto de fusão consideravelmente e mais do que uma metilação na mesma posição (FREDLAKE *et al.*, 2004).

O aumento no tamanho da cadeia alquila proporciona uma melhora direta no volume molar e flexibilidade do cátion. Este efeito implica em contribuições positivas tanto na entropia conformacional do sistema como nas contribuições da entalpia advindas das interações de van der Waals. No entanto, a entalpia fornecida pela interação íon-íon diminui com o aumento da cadeia alquila e também sua mesma parcela de energia livre (HU; PENG, 2013).

Desta forma, a variação do ponto de fusão é também uma resultante da variação do tamanho da cadeia alquila: quando é menor, o ponto de fusão diminui, do contrário, aumenta, salvo o efeito par-ímpar do aumento cadeia alquila.

De modo particular, as variações do $[C_nmin][Tf_2N]$ tem ponto de fusão mais baixo para o mesmo cátion com ânions diferentes, mesmo as suas contribuições entálpicas sendo maiores que em diferentes ânions. Isto não remonta para um desvio do comportamento termodinâmico

dos LIs, mas advém de contribuições entrópicas do [Tf₂N] que pode apresentar diferentes conformações (HUNT; GOULD; KIRCHNER, 2007).

A densidade de um LI é dada em detrimento ao arranjo de como o cátion e o ânion interagem. Por sua vez, a densidade depende fortemente de como atuam as forças de interação entre os íons. LIs com anéis aromáticos tem densidades mais altas e o aumento da cadeia alquila aumenta o volume livre que proporciona uma densidade mais baixa (GALÁN SÁNCHEZ *et al.*, 2009).

A viscosidade dos LIs está intimamente relacionada com suas interações não covalentes, como ligações de hidrogênio e forças de van der Waals. Geralmente, as forças intermoleculares aumentam com o alongamento da cadeia alquila e/ou fluoração, que por sua vez contribuem para o aumento da viscosidade.

A solubilidade experimental de CO₂ em LIs baseados no cátion imidazólio associados ao ânion [NTf₂] é dada da seguinte forma: ([C₂im] 0,761), ([C₄im] 0,803), ([C₆im] 0,833), ([C₈im] 0,845), em mol de CO₂ por mol de LI (AGHAIE; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2018). Ou seja, cátions com cadeias alquilas maiores são mais viscosos e tendem a solubilizar melhor o CO₂.

A viscosidade é a propriedade física mais importante, quando se considera aplicações em larga escala. Assim, mensurar e elucidar as interações não covalentes entre cátion-ânion é de suma importância para compreender a capacidade de captura de CO₂ de cada LI em detrimento da variação da sua viscosidade que está relacionada com as forças intermoleculares presentes no sistema.

Uma ligação intermolecular importante é a ligação de hidrogênio, pois está intimamente relacionada com propriedades tais como viscosidade, condutividade, densidade e formação do cristal. No anel imidazólio, o carbono da posição C2 é ligado a dois nitrogênios, que são bastante eletronegativos, o que corrobora para uma expressa acidez de uma possível ligação de hidrogênio nesta posição. Semelhantemente, na posição C4 e C5 também podem formar ligações de hidrogênio com diferentes ânions. Todavia, a posição C2 tem a maior tendência de formar ligações de H entre as três posições do carbono (KÖLLE; DRONSKOWSKI, 2004).

Entender como cada alteração no cátion imidazólio pode repercutir em dada propriedade é importante para atingir a melhor performance desejada em cada aplicação proposta a um LI. Tal entendimento aponta para o estabelecimento de novos designs de LIs com diferentes potências de aplicação.

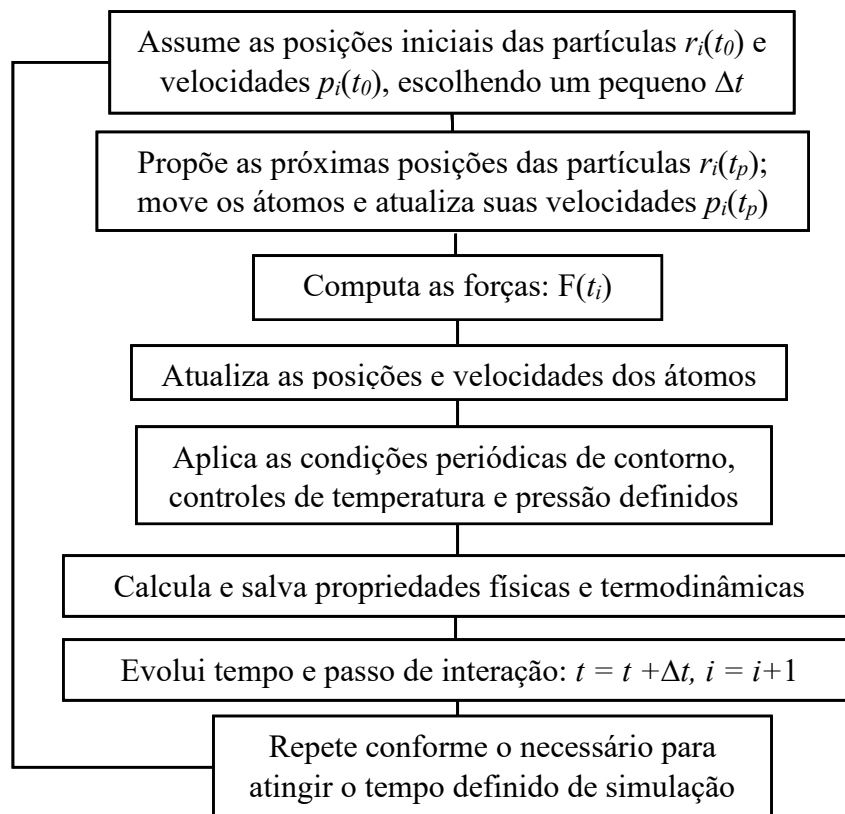
3.5 Dinâmica Molecular

O aumento do poder computacional e o uso de forma massiva da arquitetura de processamento paralelo, combinado com técnicas de modelagem e avanços no desenvolvimento de campos de força, colocam a dinâmica molecular atomística numa posição de destaque. Tais desenvolvimentos são um convite para a comunidade de Química Computacional fazer uso destas técnicas para auferir propriedades de materiais em qualquer área de aplicação (AZOV *et al.*, 2018).

A *dinâmica molecular* (DM) faz uso de campos de força predefinidos para computar o movimento de um dado conjunto de partículas interagentes, baseada nas equações de movimento de Newton. É uma técnica vastamente utilizada no estudo da evolução de sistemas com partículas interagentes ao longo do tempo (ALLEN; TILDESLEY, 2017). Sendo uma técnica muito útil para simulações em larga escala de sistemas com elevadas quantidades de átomos, com um custo computacional favorável, quando comparado a mecânica quântica.

Tal procedimento de DM pode ser descrito, de forma simplificada, conforme o esquema apresentado na Figura 3, que demonstra um algoritmo generalizado dos principais passos da

Figura 3 - Esquema do algoritmo genérico de um cálculo de dinâmica molecular.



execução de uma DM.

3.6 Líquidos Iônicos, Campo de Força

Atualmente existem diversas formas de realizar uma dinâmica molecular. Escolher corretamente como proceder tais protocolos de cálculo depende do objetivo da pesquisa e das habilidades pertinentes ao pesquisador. Em alguns casos de estudo para sistemas mais simples, uma abordagem de simulação molecular mais restritiva pode ser suficiente (IZVEKOV; VOTH, 2005). Já em casos de sistemas mais complexos, como os LIs, utilizar descrições mais robustas do sistema e das suas características tornam-se necessárias para descrever corretamente as propriedades de interesse (BEDROV *et al.*, 2019; BERNARDINO *et al.*, 2020).

O problema da escolha, criação ou melhoramento de um campo de força não é uma questão trivial para realizar cálculos de DM, o que requer uma atenção maior a natureza do sistema, validação dos resultados obtidos e propriedades a serem calculadas (BODO; MIGLIORATI,

2011). O primeiro aspecto a ser tratado consiste na definição das propriedades a serem calculadas: termodinâmicas, estruturais ou propriedades dielétricas. A depender do interesse, alguma correção deve ser realizada no campo de força para a melhor descrição de tal propriedade. Nenhum campo de força é genérico o suficiente para descrever bem todas as propriedades (ALLEN; TILDESLEY, 2017).

Existem diferentes paradigmas na escolha de um campo de força de um modo geral. Comumente o que mais importa é o nível de particionamento do sistema e o modelo eletrostático utilizado. O modelo atomístico é usado comumente devido a obtenção de resultados mais acurados e uma descrição do sistema mais fiel à sua natureza, com átomos explicitados e as ligações entre os átomos podendo vibrar. O modelo eletrostático pode ser polarizável ou com cargas parciais fixas, embora a maioria dos campos força empregue um modelo não polarizável. Em todo caso a escolha é baseada na natureza do sistema e do experimento computacional.

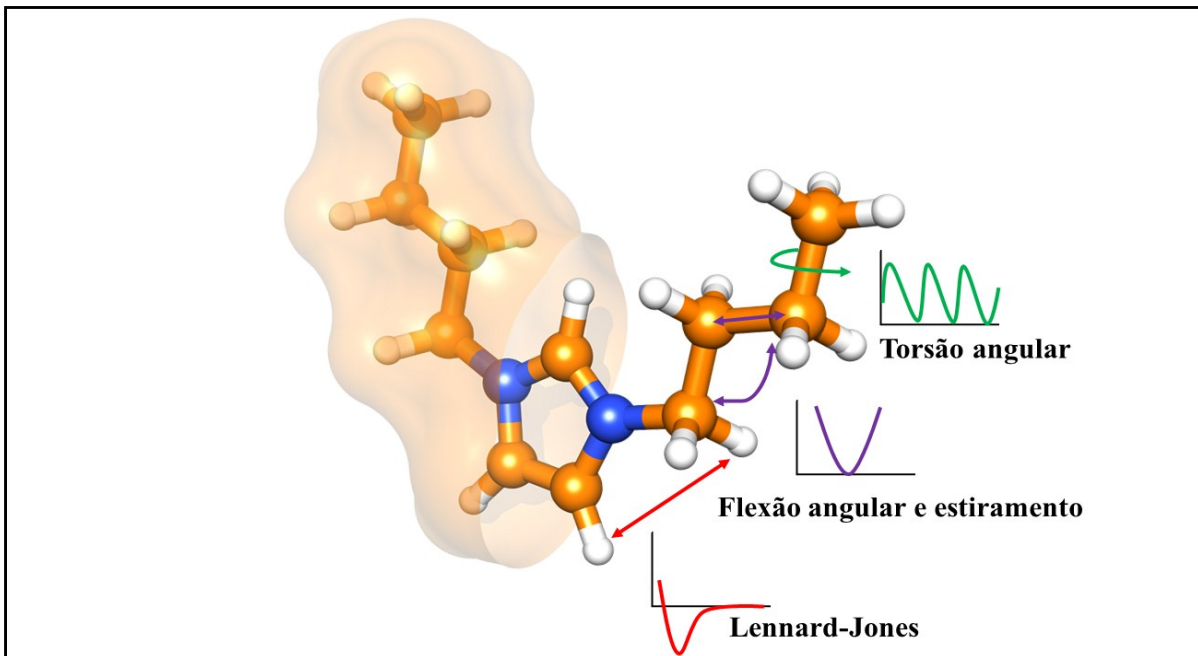
O campo de força não polarizável pode ser descrito conforme a equação 3:

$$U(r) = \sum_{\text{ligação}} \frac{1}{2} k_b (r - r_0)^2 + \sum_{\text{ângulo}} \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{diedro}} \frac{1}{2} k_\Phi [1 + \cos (m\Phi - \delta_0)^2] + \sum_{\substack{\text{diedros} \\ \text{impróprios}}} \frac{1}{2} k_\Phi (\Phi - \Phi_0)^2 + \sum_{\text{interações não ligadas}}^i \sum_{i \neq j} \left\{ 4 \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\} \quad (3)$$

A atuação do campo de força na descrição potencial de uma molécula pode ser resumida através da contabilização da energia oriunda de três parcelas de energia relacionadas a três tipos de

movimentos moleculares distintos e interações não ligadas. Isto pode ser observado conforme a Figura 4 nas representações gráficas dos movimentos e interações.

Figura 4 - Descrição da ação do campo de força no cátion $[C_4C_{4im}]$.



Fonte – Autor.

Para o primeiro termo da equação 3, tem-se que uma simples aproximação do oscilador harmônico é aplicada quando é considerada a ligação entre duas partículas. A energia potencial na equação 4 revela a força da ligação como:

$$U_b(r) = \frac{1}{2}k_b(r - r_0)^2 \quad (4)$$

na qual k_b é a mola harmônica constante entre duas partículas e onde r é o comprimento da ligação, r_0 o comprimento ideal de ligação e $(r - r_0)^2$ são o quadrado da variação do comprimento da ligação em relação ao valor ideal.

O potencial angular de três corpos descreve o movimento de vibração angular entre três átomos e é tradicionalmente tratado da mesma forma que um comprimento de ligação, descrito por um potencial harmônico de flexão. Segue na equação 5, na qual k_θ é a mola harmônica constante, o ângulo corrente é θ e θ_0 é o ângulo ideal, de modo que a energia potencial aumenta com o desvio do ângulo ideal.

$$U_\theta(r) = \frac{1}{2}k_\theta(\theta - \theta_0)^2 \quad (5)$$

A descrição harmônica só é válida para pequenas deformações, considerando os termos de dois e três corpos apenas. Os termos diedrais são solicitados para o tratamento de 4 corpos, presente em moléculas de mais de três átomos. Para o potencial torsional, uma função periódica fornece uma melhor descrição, segundo a equação 6:

$$U_{\phi}(r) = k_{\phi}[1 + \cos(m\phi - \delta_0)] \quad (6)$$

onde k_{ϕ} é a constante da força proporcional a barreira rotacional, m é a periodicidade, indicando o número de mínimos na função, e δ é um ângulo de fase que determina qual ϕ corresponde ao mínimo (o valor otimizado).

As torsões impróprias angulares são utilizadas para conservar os grupos planares, como anéis benzênicos e quiralidade de um grupo tetraédrico, garantindo que as estruturas não girem ou contraíam. Conforme a equação 7, um potencial harmônico pode ser usado:

$$U_{\phi}(r) = \frac{1}{2}k_{\phi}(\phi - \phi_0)^2 \quad (7)$$

As interações não ligadas que não são definidas pela conectividade de ligações na molécula. Em vez disso, os termos são dependentes da distância entre as partículas ou átomos. As interações podem ser consideradas de duas formas: van der Waals e eletrostática ou simplesmente, coulômbicas.

As interações de van der Waals são frequentemente descritas como a combinação das forças atrativas e repulsivas entre dois átomos não ligados, a interação também pode ser descrita pelo simples nome 6-12, que é também chamada de Lennard-Jones (L-J), potencial de Born-Huggins-Mayer ou Buckingham (LEWARS, 2016). O termo mais comumente utilizado, apesar da simplicidade, é o potencial 6-12 de Lennard-Jones, que não requer o cálculo de muitas raízes quadradas e exponenciais. Este potencial depende apenas de dois parâmetros como expresso na equação 8:

$$U_{LJ}(r) = 4 \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (8)$$

onde ϵ_{ij} é o mínimo do potencial de interação entre os átomos i e j , σ_{ij} o diâmetro de colisão (a separação em que a energia é zero) e r_{ij} é a distância de separação. Forças de atração e dispersão de London são mediadas pelo termo r^{-6} , enquanto uma pequena faixa de repulsão é dada pelo termo r^{-12} . Em pequenas distâncias o termo repulsivo domina a energia potencial. Quando a distância aumenta o potencial tende para zero. Tipicamente um raio de corte é usado para reduzir o potencial a zero mais rapidamente, fazendo o cálculo ter uma eficiência computacional maior.

Átomos que são altamente eletronegativos atraem os elétrons mais que átomos menos eletronegativos, e isto dá origem a uma distribuição não uniforme da carga em uma molécula. As interações eletrostáticas são usualmente calculadas usando cargas parciais no centro dos átomos com a energia calculada usando a lei de Coulomb:

$$U_{el}(r) = \sum \frac{q_i q_j}{D r_{ij}} \quad (9)$$

Na qual q_i e q_j são as cargas dos átomos i e j , separadas pela distância r_{ij} , e D é igual a:

$$D = 4\pi \epsilon_0 \quad (10)$$

onde ϵ_0 é permissividade do vácuo. Os termos eletrostáticos tornam-se menos acurados para íons ou grupos polarizáveis, e é neste momento que campos de força polarizáveis podem ser requeridos.

O termo eletrostático é composto por uma soma de interações coulômbicas emergentes de um conjunto de cargas pontuais. Este termo é crucial na simulação, especialmente quando se pretende calcular entalpia de vaporização e coeficiente de difusão, uma vez que tais propriedades são vinculadas as forças intermoleculares. Este é o termo que demonstra maior dificuldade técnica de ser devidamente modelado. A dificuldade surge do paradigma que o uso de parâmetros de moléculas isoladas pode facilmente determinar a geometria, porém não consegue tão facilmente determinar a carga. Pois, o efeito do ambiente da vizinhança na distribuição das cargas é intenso. Além disso, ainda existem as restrições metodológicas impostas por cada método utilizado para o cálculo das cargas que também interferem nos resultados.

Para uma descrição correta das propriedades termodinâmicas ao longo da dinâmica de um LI é crucial descrever corretamente as interações eletrostáticas da melhor forma possível.

Existem muitas variantes de como obter as cargas parciais, mas são frequentemente calculadas a partir de moléculas isoladas, com cálculos de DFT ou MP2 empregando diferentes métodos para cálculos de carga. As cargas não são observáveis, logo qualquer método terá grande restrições na descrição das cargas dos átomos, e mesmo em regiões mais internas das moléculas, que não contribuem efetivamente para determinar o potencial eletrostático.

Uma tentativa de obter melhores resultados pode ser através de uma abordagem utilizando diversas configurações das moléculas para modelar os efeitos da polarização mútua. No entanto, o valor da carga parcial obtido para cada átomo em cada configuração pode variar tanto que sua média não descreve bem o todo. E o problema em modelar a carga dos átomos mais internos persiste.

Para um sistema eletrostaticamente mais realístico, pode-se determinar as cargas a partir de moléculas na fase gasosa, obtida por uma otimização, o que pode melhorar a execução dos cálculos de difusão. Este fato é facilmente explicado devido à densidade relativamente alta da fase líquida desses compostos. Os pares iônicos estão próximos, acarretando um número de configurações de conformação menor que na fase gasosa. Assim, a média dos valores das cargas parciais na fase líquida tende a ser mais representativa. Todavia, ainda é necessário que as conformações mais estáveis tenham um peso maior no valor da média.

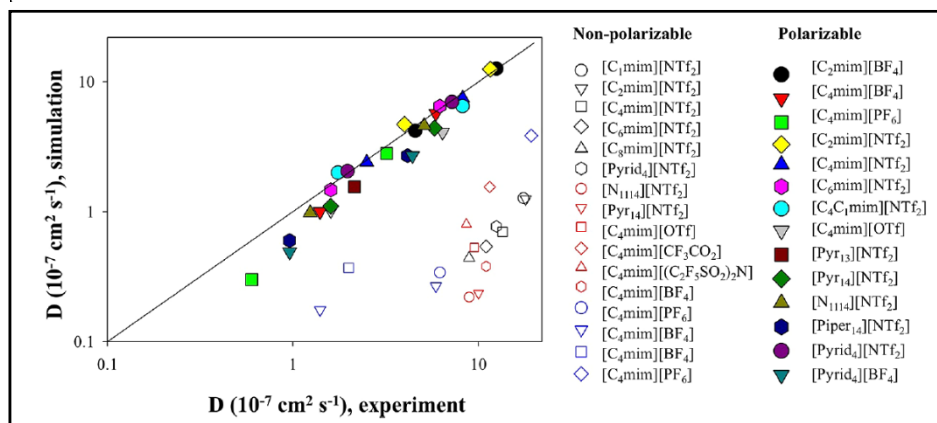
Em princípio um campo de força polarizável resolve todos esses problemas. Dessa forma, tudo pode ser solucionado adicionando um termo de polarização explícita. A inserção deste tipo de termo varia bastante, mas existem poucos que possam fazê-lo de maneira consideravelmente eficiente. Usualmente, adicionar o efeito da polarização implica na adição da seguinte parcela, mostrada na equação 11:

$$U_{pol}(r) = -\frac{1}{2}\mu_i E_1^0 \quad (11)$$

onde $\mu_i = \alpha_i E_i$ é o dipolo induzido no centro de força i , com a polarização α_i , e E^0 o campo de elétrico contendo apenas as cargas atômicas parciais. A polarizabilidade, quando bem ajustada, pode fornecer uma melhor descrição de algumas propriedades, como mostrado na figura 5.

O campo de força passa a ser uma ferramenta que deve ser avaliada criteriosamente para que seja estabelecido seu uso de modo a descrever corretamente a natureza do sistema, com as devidas restrições impostas.

Figura 5 - Coeficiente de difusão empregando campos de força polarizável e não polarizável.



Fonte – Licenciado por Creative Commons Attribution 4.0 license, extraído de (BEDROV et al., 2019).

A Figura 5 evidencia a melhora que um campo de força polarizável pode fornecer para a simulação de algumas propriedades, como o coeficiente de difusão. Os resultados obtidos através do campo de força polarizável são mais coincidentes com os valores experimentais. Já os resultados obtidos do campo de força não polarizável têm um comportamento similar, mas seus valores se encontram fora da escala dos valores de referência.

Apesar disso, o modelo carrega uma grande desvantagem, o esforço computacional aumenta consideravelmente, sendo relatado entre 3 à 10 vezes o aumento do custo computacional para a simulação, quando comparado a um campo de força não polarizável. Este aumento no custo computacional da simulação é devido a adição de partículas por parte do modelo do oscilador Drude aos átomos polarizáveis do sistema.

Tais partículas adicionais são fictícias ao sistema, porém apresentam carga e massa. Assim, elas representam potenciais com o intuito de criar dipolos induzidos, fazendo com que o número de interações no sistema aumente, consequentemente tornando o esforço computacional maior (DEQUIDT; DEVÉMY; PÁDUA, Agílio A.H., 2016).

Outro ponto é execução de um protocolo de simulação não polarizável demanda de menor complexidade que um polarizável. Pois, o último, requer cálculos de parâmetros adicionais a serem inseridos no efeito da polarização como a carga, massa, potencial harmônico e parâmetro para a função de amortecimento do modelo Drude.

Ademais, simulações de dinâmicas moleculares usando campos de força não polarizáveis provaram reproduzir uma gama de características estruturais para uma finidade de LI. Muitas das propriedades de interesse dos LIs são obtidas a temperatura ambiente. Todavia, estudos em temperaturas mais elevadas utilizando campo de força não polarizável mostraram resultados interessantes (CHABAN; PREZHDO, 2014). Os cálculos foram realizados utilizando o *software* GROMACS com o campo de força OPLS-AA. Os autores demonstraram que LIs permanecem na mesma fase mesmo em temperaturas entre 600-800 K.

O efeito da polarização eletrônica decai drasticamente em temperaturas entre 600-800 K. Desse modo, nessas temperaturas, campos de força polarizáveis e não polarizáveis são equivalentes (CHABAN, 2011). O que é de se esperar, pois nessa faixa de temperatura os movimentos translacionais se tornam mais acentuados, tornando maior a distância entre os íons, diminuindo as interações de Lennard-Jones, que é o termo mais afetado pelo efeito da polarização.

Em conformidade com essa ideia de avaliar os desempenhos do uso dos diferentes tipos de campo de força para predição de propriedades de LIs, algumas abordagens interessantes foram realizadas o campo de força polarizável utilizado foi o APPLE&P (*Atomistic Polarizable Potential for Liquids, Electrolytes, & Polymers*) e o sem polarização (BEDROV *et al.*, 2010).

O uso do campo de força não polarizável demonstrou uma melhor performance na obtenção da estrutura do par iônico, mantendo uma correlação maior da função de distribuição cátion-ânion. Ainda assim, significa dizer que a predição das propriedades do sistema foi penalizada pela falta dos parâmetros de polarização, comparando os resultados com dados experimentais e outros campos de força não polarizáveis, também apresentaram desvios significativos.

No entanto, a adição da técnica *Force Matching* no campo de força não polarizável tornou mais acurado o tratamento das forças intermoleculares, obtendo-se resultados tão acurados quanto com o campo de força polarizável. Tal adição no campo de força polarizável não resultou numa significativa melhora dos resultados.

Uma atual e promissora abordagem de simulação de LIs faz uso de dois *softwares*: o GROMACS, para a performance da dinâmica molecular propriamente dita, e o LAMMPS, para cálculos de simulações mais curtas com o objetivo de calcular algumas propriedades do sistema (SÁNCHEZ-BADILLO *et al.*, 2019). Em ambas simulações o campo de força utilizado não é

polarizável e foi desenvolvido pelos autores do trabalho. Porém, contém parâmetros apenas para alguns pares de LIs comumente encontrados na literatura.

Neste trabalho os resultados podem ser separados entre estruturais e propriedades termodinâmicas da simulação. De modo geral, os resultados obtidos para as descrições estruturais (função de distribuição espacial e radial) do sistema foram condizentes com demais dados apresentados na literatura.

Porém, o coeficiente de difusão foi calculado a 350 K, sem uso de qualquer fator de escalonamento ou polarização das cargas. Os valores para as difusividades subestimaram os valores experimentais numa média de 77%. Foi realizado um redimensionamento das cargas atômicas, após isso o erro quando comparado com os valores de difusão experimentais foram reduzidos para 37%.

Desse modo, fica claro que, com ajustes nas cargas e em condições pertinentes, um campo de força não polarizável pode ser utilizado sem demais perdas de exatidão nos cálculos de propriedades termodinâmicas e com equivalência nas propriedades estruturais.

Ainda assim, um dos maiores anseios da comunidade científica é que este dilema possa ser resolvido usando correções de polarizabilidade atômica combinada com parâmetros de campos de força não polarizáveis, ainda que alguma reparametrização dos termos das interações de Lennard-Jones seja necessária. No entanto, até o presente momento nenhuma abordagem se destaca nesse ponto.

O que atualmente apresenta-se como uma melhor resposta para este dilema é o uso de um campo de força não polarizável parametrizado especificamente para LIs. Além da vantagem do custo computacional mais baixo, todos fragmentos moleculares do campo de força já carregam a natureza intrínseca dos LIs, fornecendo uma melhor descrição do sistema.

Tal proposta é sintetizada no uso de um campo de força não polarizável (LOPES, J N C, 2004), baseado no OPLS-AA (JORGENSEN; MAXWELL; TIRADO-RIVES, 1996), desenvolvido especificamente para LIs. Desde sua primeira versão, várias atualizações já foram adicionadas (CANONGIA LOPES; PÁDUA, Agílio A.H.; SHIMIZU, 2008; CANONGIA LOPES; PÁDUA, Agílio A.H., 2012; GOLOVIZNINA *et al.*, 2019; LOPES, José N.Canongia; PÁDUA, Agílio A.H., 2004), e atualmente denominado campo de força CL&P.

O maior objetivo da concepção deste campo de força foi providenciar um modelo generalizado para descrever famílias de líquidos iônicos. Para atingir esse objetivo e considerar

a natureza dos líquidos iônicos, onde é possível recombinar diferentes ânions e cátions para produzir novos líquidos iônicos. Assim sendo, três características foram adotadas ao modelo: consistência interna, transferibilidade e compatibilidade.

No seu desenvolvimento, para assegurar sua consistência, cálculos *ab initio* foram extensivamente utilizados para fornecer uma quantidade de dados robustos para montagem dos parâmetros. Isto incluiu otimização de geometria molecular e descrição da densidade eletrônica usando conjuntos de funções de base estendidas obtendo perfis de energia dos movimentos moleculares e cargas eletrostáticas.

Para garantir a transferibilidade, a parametrização do campo de força foi concentrada nos fragmentos moleculares comuns em diversos LIs e não na molécula como um todo. Assim, cátions e ânions foram modelados separadamente. Isto torna viável a montagem de cátions e ânions a partir de qualquer combinação disponível no campo de força. A justificativa que torna possível esse tipo de parametrização é que a transferência de carga entre cátion e ânion não é tão significativa em fase condensada, assim a parametrização não precisa ser modelada com o par iônico formado.

O campo de força CL&P foi construído baseado no OPLS-AA, logo, tecnicamente, detêm a mesma formatação do OPLS-AA. Assim, é fácil incluir qualquer outro resíduo molecular já definido no campo de força OPLS-AA, que é um dos campos de força que contém mais moléculas parametrizadas. Desta forma, sua maior compatibilidade é com o OPLS-AA, porém atualmente a quantidade de *softwares* conversores de topologia é alta, criando uma gama de opções de conversões em diferentes campos de força.

O perfil das conformações adotadas por ligações, ângulos, diedros e distribuição das cargas foram obtidos através de cálculos quânticos do tipo MP2, usando o conjunto de base cc-pVTZ(-f). A conformação do íon isolado mais estável é tomada como referência, mas para íons com mais de uma conformação estável foram realizados vários cálculos *ab initio* e o valor mais próximo da média é usado para assinalar as cargas em cada átomo.

O uso do campo de força CL&P permite acesso às propriedades moleculares dos LIs através de experimentos de simulação molecular. Sua principal vantagem é a obtenção de parâmetros específicos para LI e as possíveis combinações entre cátion e ânion.

3.7 Interações Não Covalentes

As interações não covalentes desempenham um papel fundamental na prospecção de novos LIs aplicados na captura de CO₂ porque o seu perfil de surgimento nas interações íon-íon indica como o ponto de fusão, viscosidade e coeficiente de difusão emergem em cada LI. Obter o comportamento dessas interações num LI é de suma importância para entender como as alterações realizadas num conhecido fragmento molecular de LI altera suas propriedades.

Além do mais, obter tais propriedades através de cálculos quânticos apresenta-se como uma vantagem. Pois, seu custo computacional é mais baixo e seu tempo de resposta mais rápido, quando comparado ao modo como convencionalmente tais propriedades são obtidas, que é através de dinâmica molecular.

Por sua vez, esta pode ser bastante custosa computacionalmente, a depender da metodologia aplicada, tamanho do sistema, desempenho computacional, natureza do sistema e fenômeno observado. Devido a sua excentricidade, os líquidos iônicos são significativamente mais viscosos que os líquidos moleculares convencionais e requerem longos tempos de simulação (CHABAN; PREZHDO, 2014).

A natureza da energia de ligação do par de íons não é exclusivamente iônica, sendo composta de diferentes parcelas de energia. Isto já remonta que LIs não são tão iônicos quanto o seu nome indica. Foi observado que na soma das diferentes contribuições de interações atrativas na energia total, o valor de mínimo não coincide com a distância de equilíbrio. Isto indica que a distância de equilíbrio não é determinada exclusivamente pela força atrativa mais importante para os LIs, a interação eletrostática (ZAHN *et al.*, 2008).

Isto faz com que seja necessário compreender a natureza das forças intermoleculares entre cátion e ânion. Tal conhecimento serve de direcionamento no design de novos LIs e suas aplicações. Um método que se propõe a tal análise é o NCI (NonCovalent Interactions) (KEINAN *et al.*, 2010).

Para isso, o NCI faz uso da densidade eletrônica e suas derivadas, simultaneamente, classificando as interações não covalentes em atrativas, repulsivas e fracas. Essa abordagem é baseada no sinal do produto de λ_2 , que é um autovalor da matriz hessiana da densidade eletrônica, e s que é o gradiente da densidade eletrônica reduzido, como mostrado na equação 12.

$$s = \frac{1}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{\frac{4}{3}}} \quad (12)$$

O primeiro valor do denominador é uma constante, o expoente da densidade eletrônica ρ indica que s é uma quantidade adimensional. Quando existe uma interação intermolecular, afeta o valor de s , produzindo pontos críticos de densidade entre os átomos. Isto torna possível mapear o surgimento de interações intermoleculares.

Os valores de densidade $s(\rho)$ obtidos não se diferenciam entre si. O intervalo de ρ em que os valores surgem são muito próximos. Assim, interações atrativas e repulsivas surgem num mesmo intervalo de ρ . Para que haja uma distinção entre os valores de $s(\rho)$, é necessário associar a esse valor um outro parâmetro de modo a diferencia-los.

Para realizar tal distinção, é examinado o valor da segunda derivada da densidade ao longo do eixo da sua principal variação. Com base no teorema da divergência, o sinal do Laplaciano da densidade ($\nabla^2\rho$) indica se o fluxo do gradiente está entrando ($\nabla^2\rho < 0$) ou saindo ($\nabla^2\rho > 0$) do campo vetorial que compõe as regiões infinitesimais de pontos críticos formadas por $s(\rho)$.

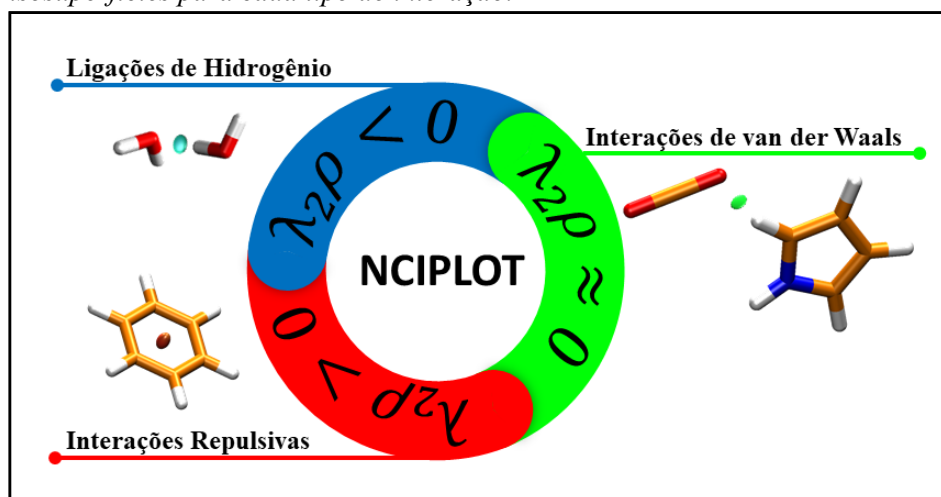
Dessa forma, o sinal do laplaciano da densidade ($\nabla^2\rho$) determina se a densidade está se concentrando ou desconcentrando num ponto em torno de uma vizinhança atômica. Ainda não é possível realizar tal diferenciação pelo sinal do produto do laplaciano com a densidade ($\nabla^2\rho$), porque este é dominado pelas parcelas de interação elétron-núcleo.

No entanto, é possível através da análise dos autovalores λ_i da matriz Hessiana da densidade eletrônica, tal como $\nabla^2\rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$, no qual $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$. Próximo ao núcleo, todos os valores são negativos; quando distantes $\lambda_3 > 0$ e λ_1 e λ_2 representam a variação da densidade ao longo do plano normal a λ_3 . Interessantemente, o valor de λ_2 na região entre os átomos, propícias as formações de interações intermoleculares, tem uma alternância de sinal, assumindo valores positivos e negativos, dependendo do tipo de interação.

Desse modo, o valor de λ_2 negativo implica nas interações repulsivas (impedimentos estéricos), quando λ_2 positivo nas interações atrativas fortes (ligações de hidrogênio), e quando o valor da densidade eletrônica para a região intermolecular é muito baixo, seja o sinal de λ_2 positivo ou negativo, a interação é atrativa fraca (forças de van der Waals).

Desta forma, é possível caracterizar diferentes tipos de interações intermoleculares através do sinal de λ_2 , como simplificado na Figura 6. Na qual, as cores de cada região plotadas são referentes a natureza da interação e a densidade eletrônica representada por ρ varia conforme o tipo de interação.

Figura 6 - Simplificação da análise obtida através do NCIPLLOT com isosuperfícies para cada tipo de interação.



Fonte - Autor.

Deste modo, é possível caracterizar diferentes tipos de interações fracas através do sinal de λ_2 , como está descrito na Figura 6. Com o objetivo de discriminar essas regiões surgem diversos descritores de densidade eletrônica, dentre eles o NCIPLLOT (*A Program for Plotting Noncovalente Interaction Regions*) (BOTO *et al.*, 2020; CONTRERAS-GARCÍA *et al.*, 2011). Para a confecção das regiões de interações não covalentes é necessário obter a densidade eletrônica, que poder ser calculada através de um cálculo quântico, que resolve a equação de Schrödinger de forma aproximada.

Ainda assim, métodos baseados nessa teoria podem usar parâmetros de cálculo de elevada complexidade, o que torna o custo computacional alto. Uma forma aproximada de calcular a densidade eletrônica e reduzir o custo computacional é fazer uso da densidade promolecular.

A densidade promolecular é obtida através de uma técnica numérica de soma das densidades a partir de contribuições atômicas (CONTRERAS-GARCÍA *et al.*, 2011). Esta técnica de cálculo computacional requer um custo bem menor, tornando mais viável seu uso, principalmente para sistemas que contenham muitos elétrons.

O NCIPLLOT é uma ferramenta importante para a identificação do tipo de interação não covalente. Fazendo uso da densidade promolecular, torna-se um programa de excelente

desempenho computacional. Apesar de conceitualmente ser uma tarefa simples a elucidação dos tipos de interações intermoleculares, a sua ação nos LIs a respeito da sua estrutura é uma tarefa complexa e requer uma metodologia robusta (KIRCHNER *et al.*, 2022).

3.8 Análise de Trajetória de Dinâmica Molecular

A natureza dos LIs impele desafios interessantes ao uso de aplicações teóricas. Já foi verificado experimentalmente que em fase gasosa os íons se acomodam em pares (LUO, H.; BAKER; DAI, S., 2008). Todavia, quando em fase líquida o sistema não é composto simplesmente de pares iônicos, mas de agregados dos íons em que cátion e ânions estão estreitamente em contato, diversificando ainda mais as interações formadas. Logo, realizar cálculos sob o par iônico por si só, excede a natureza do sistema, o que levará a predições incorretas das suas propriedades (ZHANG, S.; WANG, J.).

Frequentemente, cálculos quânticos são realizados desse modo, utilizando apenas o par iônico, é comum encontrar na literatura diversas abordagens deste tipo envolvendo LIs (ZHAO, Z. *et al.*, 2022). O que torna necessária uma proposta mais coerente para as coordenadas iniciais das estruturas utilizadas nos cálculos quânticos.

A formação de aglomerados de LIs está relacionada diretamente com as características do par iônico, dirigida por suas forças intermoleculares. Todavia, o par iônico por si só não é capaz de representar as propriedades provenientes da formação do aglomerado. Ainda assim, técnicas de clusterização podem ser usadas para tornar possível o entendimento de propriedades do aglomerado de LIs usando apenas os pares iônicos representativos dessa macro estrutura.

Uma forma mais plausível de realizar tais cálculos é considerar a vizinhança pertencente ao par iônico. Logo, cálculos que envolvam um conjunto de pares iônicos que possam ser relacionados as densidades obtidas experimentalmente são mais realísticas. Uma tentativa que já se mostrou capaz de descrever teoricamente a estrutura deste tipo de sistema é a dinâmica molecular clássica, que tem seus resultados em acordo com experimentos de raio-X (D'ANGELO *et al.*, 2013; SILVEIRA *et al.*, 2019). Porém, esta não é capaz de fornecer propriedades relacionadas a estrutura eletrônica do sistema, como os cálculos quânticos são.

Uma alternativa que pode unir as duas estratégias de cálculos teóricos sem grandes perdas das informações estruturais das vizinhanças é o tratamento através da análise de clusterização da trajetória de DM. Uma proposta interessante é oferecida pelo uso da técnica TDO (Temporal Development Overlay) que é uma forma de visualizar e capturar as coordenadas de uma única molécula representativa de todo o desenvolvimento temporal do sistema e suas vizinhanças (BREHM; KIRCHNER, 2011).

Para uma análise TDO uma única molécula é escolhida como a referência central e posteriormente são selecionadas as vizinhanças mais frequentes em torno da molécula. Isto pode ser facilmente interpretado como o cátion selecionado como molécula de referência e o ânion como sua vizinhança. Assim, serão plotadas as coordenadas do cátion e do ânion ao seu redor com as interações cátion-ânion mais frequentes na trajetória de DM.

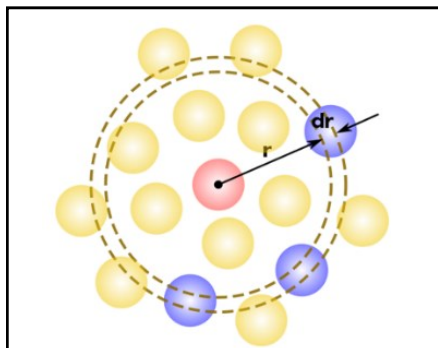
Assim, uma trajetória de DM pode ser usada para captura das conformações mais representativas do sistema ao longo da simulação. Uma vez de posse dessas estruturas, cálculos quânticos podem ser realizados sem perdas das informações presentes nas vizinhanças. Neste procedimento os efeitos da vizinhança na estrutura são inseridos explicitamente pelas torções causadas na estrutura representativa do par iônico.

3.9 Função de Distribuição Radial

A função de distribuição radial (RDF) de uma trajetória de DM é uma função de correlação de pares que descreve a distância média das estruturas de partículas em uma simulação molecular. Isto é utilizado para descrever como a densidade de partículas varia como uma função da distância de uma partícula de referência. Então pode-se plotar um gráfico da probabilidade $g(r)$ de encontrar uma partícula observada numa dada distância (r).

O cálculo para uma RDF é feito assumindo uma partícula ou grupo de partículas de referência e outra a ser observada. Então uma série de esferas concêntricas são estabelecidas, numa distância (Δr) fixada, tomando a partícula de referência como a origem. Com regiões de Δr da esfera tomando intervalos regulares, e a quantidade de partículas em cada camada pode ser calculada. A Figura 7 exemplifica todo protocolo. Os dados obtidos dos números de partículas formam a média e são divididos pelo volume de cada camada para calcular a densidade média das partículas (ENDERBY, 2014).

Figura 7 - Representação gráfica do procedimento da determinação da função de distribuição radial.



Fonte – Licenciado por Public Domain Wikimedia Commons, extraído de Wiki47222.

3.10 Função de Distribuição Espacial

A função de distribuição espacial (SDF) descreve a probabilidade de encontrar uma partícula em uma certa região do espaço em torno de um referencial fixo, como um grupo de partículas. A SDF pode ser entendida como uma RDF em três dimensões.

Nela, é necessária uma seleção na molécula, utilizando três átomos de referência para definir um ponto “a” como a origem, um “b” ao longo do eixo X e um “c” no plano XY, com o valor positivo de Y. Isto constitui um plano de referência que é fixado ao longo da trajetória para calcular a probabilidade espacial em torno de uma molécula de referência.

Dessa forma, isosuperfícies são criadas, descrevendo as regiões espaciais mais prováveis de encontrar a molécula observada. Essas superfícies podem elucidar a primeira camada de solvatação, ou mais que isso, dependendo das características de cada sistema.

Destacam-se nessa área trabalhos exemplares de como utilizar tais técnicas aplicadas a LIs (COSTA, 2018). Quando devidamente utilizadas, podem fornecer informações valiosas para o entendimento das propriedades estruturais dos LIs, como as regiões de maior interação íon-íon e como mudanças estruturais afetam tais interações.

3.11 Deslocamento Médio Quadrático

Em mecânica estatística, o deslocamento quadrático médio (MSD) é uma forma de mensurar o desvio das posições da partícula com a respectiva posição de referência ao longo do tempo. Dessa forma, o quão rápido ou lento for o movimento de um átomo ou molécula, pode ser descrito pelo cálculo do MSD e fazer comparações em diferentes temperaturas, por exemplo. A equação 13 demonstra a variação das posições nas coordenadas xy , como o perfil de deslocamento atrelado a um determinado período (MICHALET, 2010).

$$MSD \equiv \langle (\vec{r} - \vec{r}_0)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i(\Delta\tau) - x_{0i})^2 + (y_i(\Delta\tau) - y_{0i})^2 \quad (13)$$

Alguns conceitos cinéticos podem ser utilizados quando analisado o MSD, quando o livre percurso médio elástico livre (l) é assumido. No qual l é a distância percorrida por uma partícula antes de algum evento estocástico dispersar a direção do momento carregado pela partícula, enquanto conserva a energia. O tempo de colisão pode ser descrito como:

$$\tau = \frac{l}{v_F} \quad (14)$$

onde v_F é a velocidade assumida. Portanto, em escalas curtas de comparação de l , o movimento é descrito como balístico. Alternativamente, em escalas longas de l o movimento é descrito como difusivo.

Outro uso do MSD é a possibilidade de calcular o coeficiente de difusão através dos valores obtidos e, assim, podem ser comparados os valores modelados com dados experimentais.

3.12 Cálculos Quânticos envolvendo LIs

O tratamento teórico de LIs deve ter um foco nítido no uso de modelos mais realísticos, ao mesmo tempo que a metodologia seja robusta o suficiente para o tratamento e a comparação entre diferentes classes e fenômenos envolvendo LIs (ZHANG, S.; WANG, J.).

Os tratamentos teóricos, desde o nível teórico mais elevado ao mais simples, cumprem o seu objetivo de execução, cada um deles são ferramentas de grande valia no estudo dos LIs. No entanto, pode ser falha a escolha de apenas uma metodologia como um método de referência capaz de prever corretamente todas as propriedades envolvendo a estrutura eletrônica dos mais variados LIs (BERNARDINO *et al.*, 2020).

Um tratamento teórico adequado não necessariamente se encerra na execução e análise de simulações de dinâmica molecular baseadas em campos de força clássicos. Muitos desafios envolvendo LIs dependem do tratamento da sua estrutura eletrônica (HUNT, 2017). Apesar dos campos de força polarizáveis oferecerem uma solução melhor, não possibilitam a descrição das estruturas eletrônicas dos LIs, que podem, com frequência, apresentar forças intermoleculares inesperadas e desconhecidas ao campo de força (KIRCHNER *et al.*, 2022).

Um bom exemplo a ser notado em LIs baseados no imidazólio é através da substituição do hidrogênio por um grupo metila na posição C2 do anel. Neste caso é esperado que, pela redução de um possível doador de densidade eletrônica para formação de ligações de hidrogênio, houvesse uma diminuição na viscosidade, porque os íons interagiriam mais livremente, porém é observado o oposto experimentalmente (CAMMARATA *et al.*, 2001).

Comportamentos controversos são encontrados com certa frequência em LIs. Assim, as descrições teóricas necessitam da capacidade de predição da forma mais fiel possível a tais comportamentos. Os LIs podem ser tratados com um alto nível teórico (CISD, CASSCF/MP2, CPMSCF). Nestes casos o custo computacional se torna um limitante, principalmente se os íons contiverem muitos átomos.

De qualquer forma, já existem melhoras o suficiente em propostas com nível de teoria mais baixo e custo computacional mais vantajoso, o que é um atrativo para o seu uso. Além do mais, há pouca vantagem na acurácia dos valores de energia na otimização da geometria obtida indo além de B3LYP/6-311+G(d,p), a menos que o fenômeno modelado detenha fortes efeitos de dispersão (GRIMME; HUJO; KIRCHNER, 2012).

Os LIs costumam ter íons longos, de modo que, a energia de dispersão deve desempenhar um papel importante nas suas propriedades. Os efeitos de dispersão são particularmente importantes nos LIs baseados no cátion imidazólio. Os efeitos das interações do tipo π são mais pronunciados. O tamanho das cadeias alquílicas intensificam a ação da energia de dispersão, o que torna necessário um tratamento preciso do seu perfil energético (PHYS; BERNARDINO, 2020).

Os métodos DFT-D tem se mostrado como uma alternativa, fornecendo uma precisão nos valores de energia comparáveis ao nível de teoria CCSD(T)/CBS e SAPT, com erro absoluto de aproximadamente 0,10 kcal/mol entre os níveis de teoria mais elevados (BURNS *et al.*, 2011; VÁZQUEZ-MAYAGOITIA *et al.*, 2010).

Uma proposta coerente com a natureza dos LIs, pode ser descrita do seguinte modo: como os íons são polarizáveis, é necessário um conjunto de base flexível, no qual o número de funções de base seja maior e sua contração menor, como é o caso dos conjuntos de base triplo zeta. Ainda assim, devem ser incluídas funções de polarização e funções difusas de modo a descrever, respectivamente, a polarização e a polarizabilidade. Com base nestas considerações, assume-se que o método DFT B3LYP-D3/6-311+G(d,p) é o nível mínimo de teoria aceitável para uma descrição correta das interações intermoleculares nos LIs (HUNT, 2017).

Deste modo, esta é uma forma plausível de tratar os LIs teoricamente e tem o benefício de evitar um alto custo computacional, mantendo, ainda assim, uma descrição acurada dos LIs, tendo sido possível obter boa correlação com dados experimentais (HUNT; GOULD; KIRCHNER, 2007).

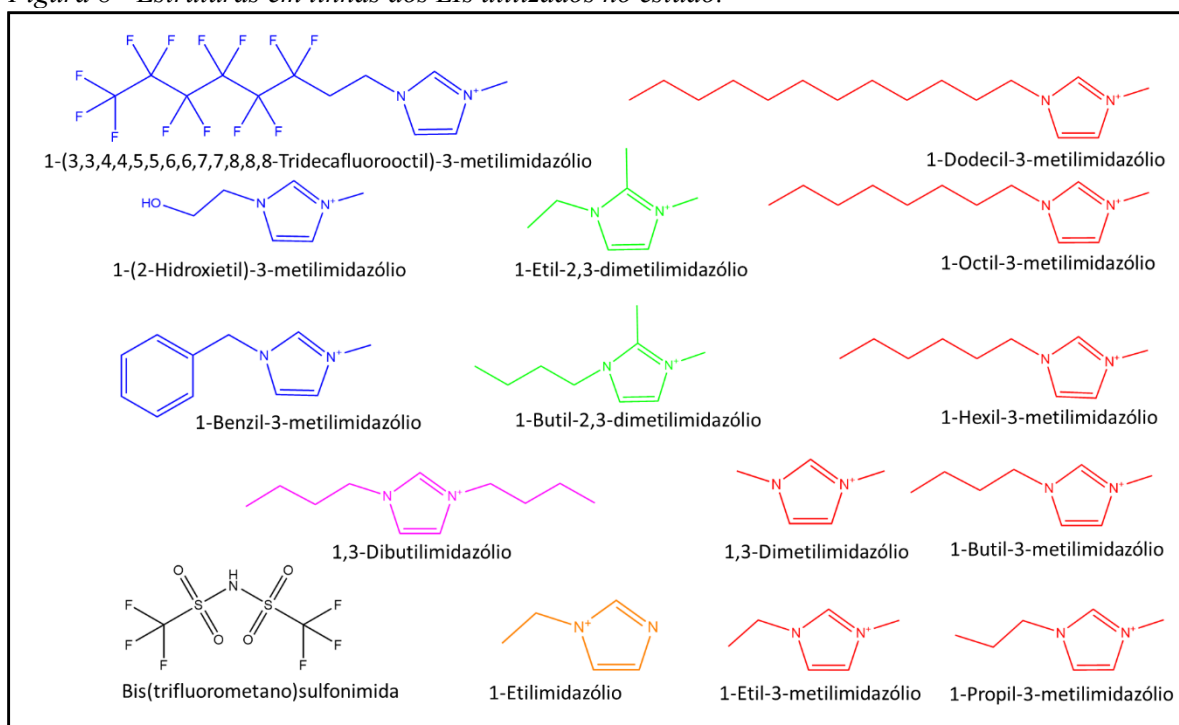
Capítulo 4

Metodologia

4. Metodologia

No desenvolvimento do presente trabalho foram realizadas abordagens através do uso de dinâmica molecular e cálculos quânticos. Foram investigados 14 cátions baseados no imidazólio e 1 ânion conforme a Figura 8. A análise dos sistemas investigados pode ser ofuscada pela quantidade de moléculas a serem analisadas. Para evitar que isso aconteça os sistemas estão divididos em subgrupos identificados por cores.

Figura 8 - Estruturas em linhas dos LIs utilizados no estudo.

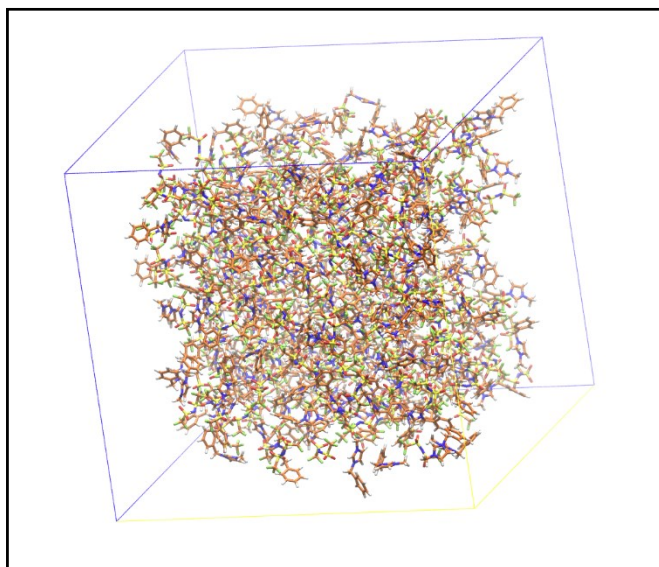


Os LIs em vermelho têm a metilação na posição N3 do anel imidazólio e o aumento da cadeia alquila na posição N1 ([C₁₂C₁im], [C₈C₁im], [C₆C₁im], [C₄C₁im], [C₃C₁im], [C₂C₁im] e [C₁C₁im]). Os LIs em verde detêm o mesmo tipo de substituição com o acréscimo da metilação na posição C2 ([C₄C₁C₁im], [C₂C₁C₁im]). O LI em roxo tem modificações na posição N1 e N3, com a cadeia alquila alongada nas duas posições ([C₄C₄im]). Os LIs em azul são funcionalizados com flúor, hidroxila e benzeno ([C₈FC₁im], [C₂OHC₁im] e [BenzC₁im]). Por último, em laranja, a substituição ocorre na posição N1 ([C₂im]).

Para cada LI foi montada uma caixa de simulação contendo 200 pares de LI utilizando o *software Packmol* (L. MARTÍNEZ, R. ANDRADE, E. G. BIRGIN, 2009). A caixa de

simulação pode ser visualizada conforme a Figura 9. Todo protocolo de simulação foi realizado no *software* LAMMPS (THOMPSON *et al.*, 2022) e o campo de força aplicado foi o CL&P (CANONGIA LOPES; PÁDUA, Agílio A.H.; SHIMIZU, 2008; CANONGIA LOPES; PÁDUA, Agílio A.H., 2012; GOLOVIZNINA *et al.*, 2019; LOPES, José N.Canongia; PÁDUA, Agílio A.H., 2004). Inicialmente foi realizada a minimização do sistema, seguido do aquecimento de 200 a 303,15 K durante 10 ns usando o *ensemble* NVT, com condições periódicas de contorno e passos de 1,0 fs. Em seguida foram realizados 80 ns de simulação NPT e, atingida a equilíbrio do sistema, mais 10 ns de simulação NPT para a dinâmica de produção a pressão de 1 bar.

Figura 9 - Caixa de simulação para o [BenzC₁im]
[NTf₂] para realização da DM.



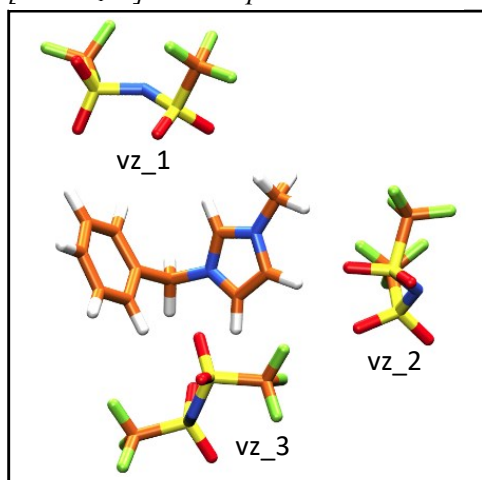
Nesta etapa, foram realizados cálculos do deslocamento médio quadrático, coeficiente de difusão, função de distribuição radial, função de distribuição espacial e cálculos das energias decompostas da DM.

Uma vez cumprida toda etapa de simulação, foram realizadas as clusterizações para captura das conformações representativas do desenvolvimento temporal da dinâmica de produção utilizando o *software* TRAVIS (BREHM; KIRCHNER, 2011). Esta análise nos fornece as conformações estruturais do cátion como molécula de referência e o ânion como molécula observada mais recorrentes na trajetória molecular do sistema, de acordo com a Figura 10, na qual são mostradas as três vizinhanças de interação do [BenzC₁im] com o [NTf₂].

Foram tomadas cada uma das vizinhanças como estruturas de partida para os cálculos quânticos e NCI, tais como: vizinhança 1 (cátion + ânion vz_1), vizinhança 2 (cátion + ânion vz_2) e vizinhança 3 (cátion + ânion vz_3).

De posse das estruturas provenientes da clusterização, foram realizados cálculos para descrição das interações intermoleculares do sistema através do *software* NCIPLOT (BOTO *et al.*, 2020). Também foram realizados cálculos quânticos para obtenção das energias de interações entre o cátion e o ânion, entre as diferentes vizinhanças. Para os cálculos quânticos do tipo DFT foi utilizado o nível de teoria: B3LYP-D3/6-311+G(d,p).

Figura 10 - Estruturas representativas das vizinhanças do ânion em torno do [BenzC₁im] obtidas pela TDO.



Capítulo 5

Resultados e Discussão

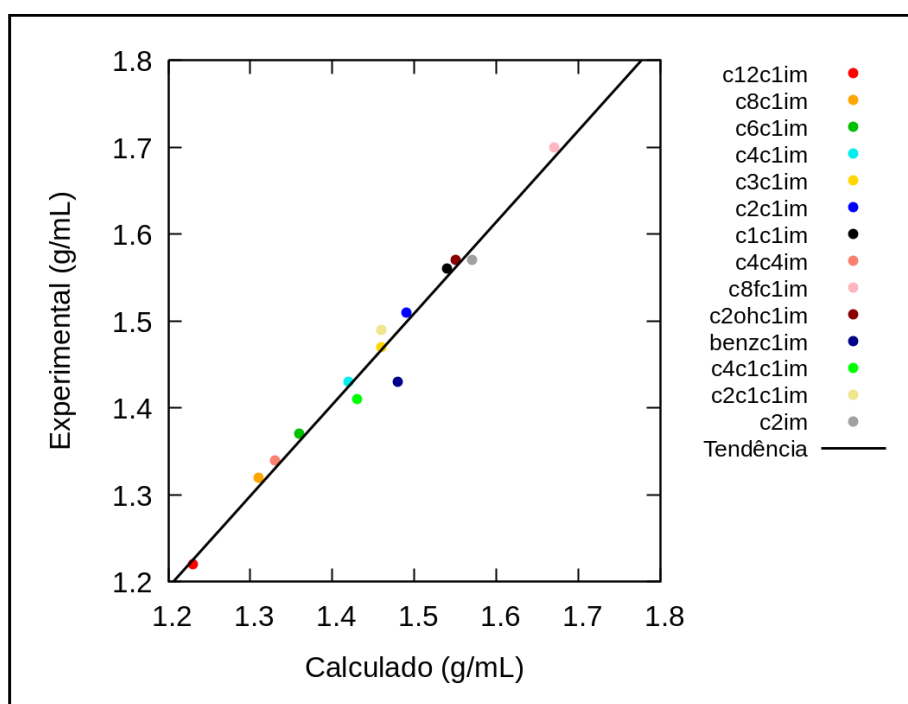
5. Resultados e Discussão

A primeira constatação que deve ser feita para prosseguir nas demais análises é a verificação da obtenção de um sistema equilibrado segundo os parâmetros definidos de temperatura e pressão. Nos gráficos no apêndice podem ser visualizados os comportamentos de ambos os parâmetros e a variação da energia total do sistema.

O valor da temperatura é atingido de forma precisa, com uma baixa flutuação em seu valor médio. O mesmo não ocorre com a pressão, pois a flutuação obtida é alta, embora a média da pressão tenha atingido o valor desejado. Este comportamento não é inesperado. Ao longo das dinâmicas o valor médio da pressão varia entre 10,93 a 3,09 bar, com desvios altos, na faixa de 697,7 a 497,7 bar, para a pressão de referência definida como 1 bar. Devido à alta flutuação dos valores em torno da média, estatisticamente não se pode distinguir a média e do valor de referência, uma vez que sua diferença é pequena em relação às flutuações.

Uma indicação do atingimento dos parâmetros definidos é a comparação da densidade experimental dos LIs puros e os valores das densidades obtidos na simulação. Na figura 11, pode-se observar uma boa correlação entre os valores teóricos e os dados experimentais, com um coeficiente de determinação de aproximadamente 0,97 e equação $y = 1,0507x - 0,0671$.

Figura 11 – Comparação dos valores densidade experimental e calculada pela simulação para todos LIs.

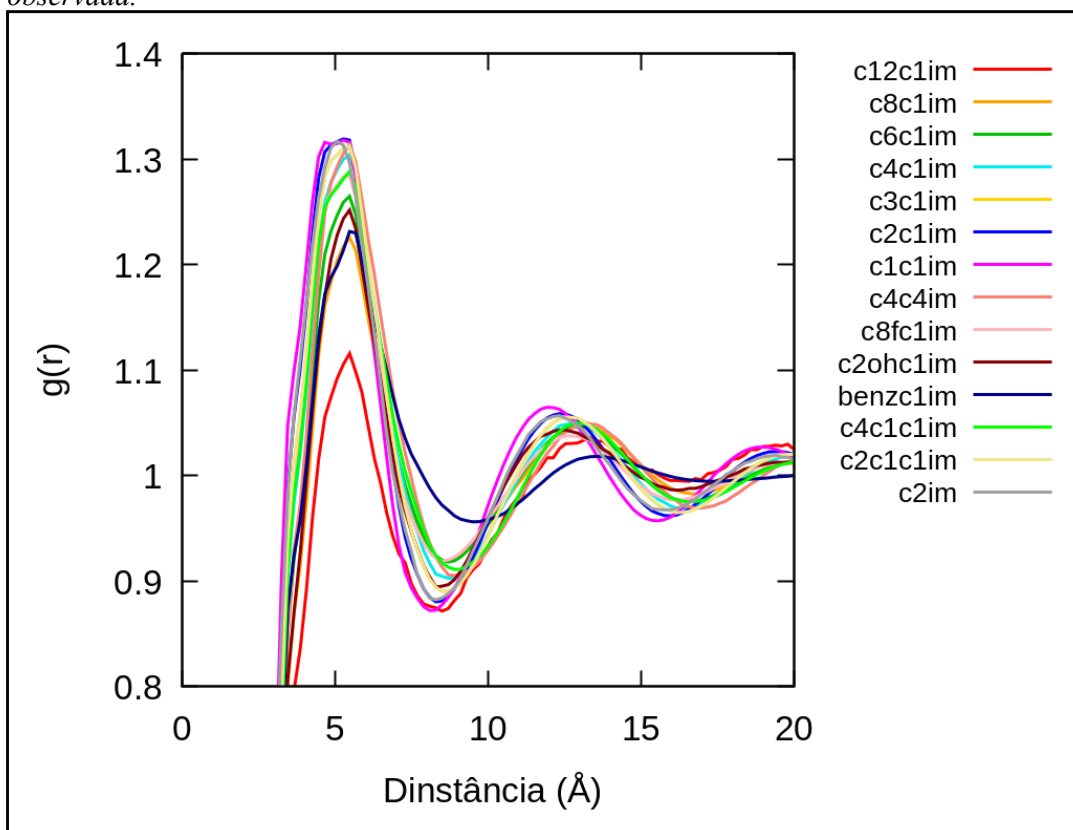


As análises podem ser distinguidas em dois grandes grupos: os resultados pertinentes a estrutura molecular do *bulk* (RDF, SDF, MSD, coeficiente de difusão e valores das energias provenientes da DM) e os resultados pertinentes a estrutura eletrônica do par iônico representativo do sistema (isosuperfícies NCI e cálculos de energia utilizando DFT).

Os resultados iniciais do primeiro grupo são as RDFs. Nos LIs puros, as interações entre cátion e ânion que podem surgir são as mais diversas. Particularmente para os LIs baseados no cátion imidazólio é considerado que a estrutura do par iônico e sua vizinhança é definida pela ação das interações de Coulomb, o que coordena todo arranjo do aglomerado de LIs associando os íons de cargas opostas. Como as interações de Coulomb dependem da distância, as RDFs fornecem informações valiosas sobre a obtenção do par iônico que está associado as suas propriedades (ANGENENDT; JOHANSSON, 2010; TOKUDA *et al.*, 2006).

Na Figura 12 é mostrada a RDF para entre o cátion e o ânion. Percebe-se que o aumento da cadeia alquila na posição N1 não interfere no comportamento geral dos resultados para a distância de equilíbrio, próxima de 5 Å, exceto para o [C₁₂C₁im]. A adição da cadeia alquila composta por doze carbonos não favorece a formação do par iônico tal como as demais adições nesta mesma posição. A funcionalização dos LIs e as substituições na posição C2 não afetaram

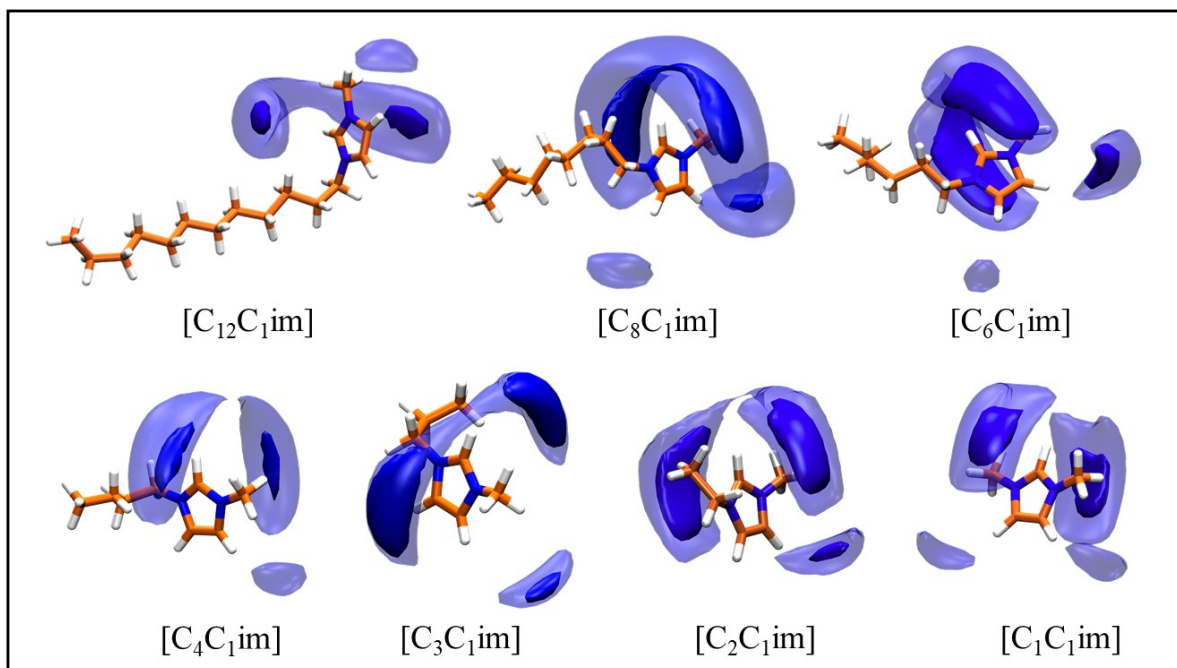
Figura 12 - Função de distribuição radial do cátion como referência e o ânion a molécula observada.



o comportamento da RDF em relação aos demais LIs. Ou seja, a distância de equilíbrio entre o cátion e o ânion não é fortemente afetada por estas modificações, tanto para a primeira como para a segunda distância de equilíbrio. A RDF para a interação apenas entre o cátion e o cátion encontra-se no apêndice.

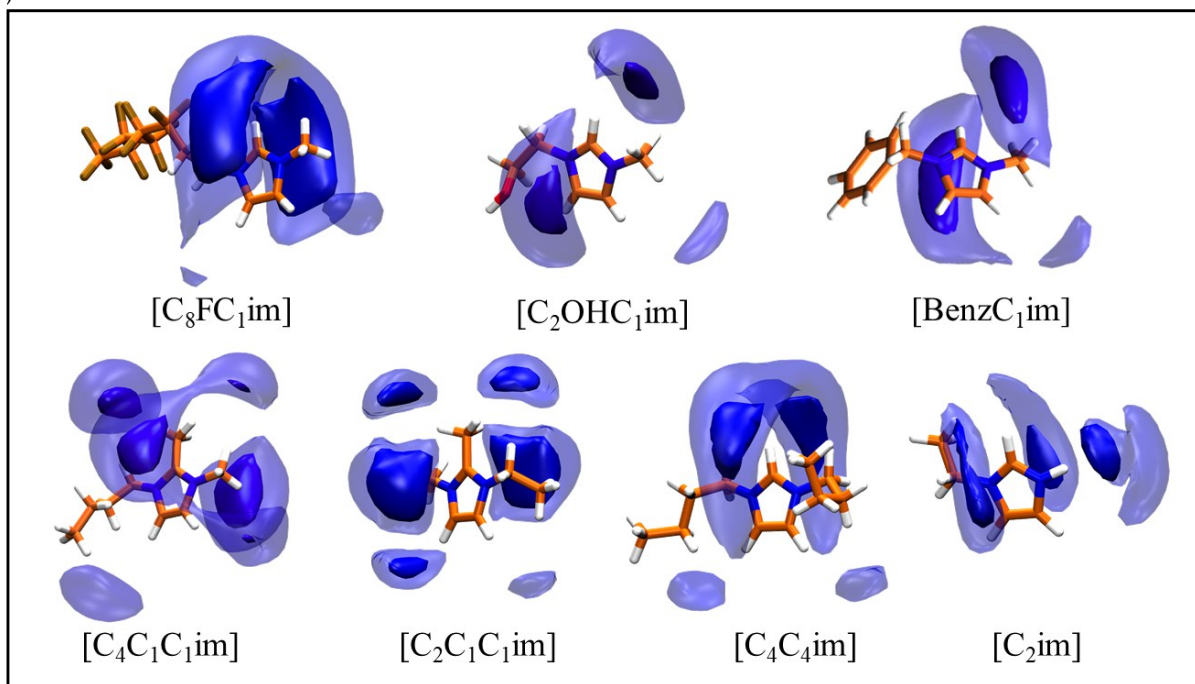
As SDFs foram calculadas tomando os átomos do cátion nas posições N1, C2, N3 como sendo os pontos de referência conforme as Figuras 13 e 14. Tal seleção foi guiada pelo fato deste fragmento molecular estar contido em todos os cátions, assim a análise conserva o seu referencial ao longo dos cátions estudados. Vale salientar ainda que o mesmo isovalor para plotagem das superfícies foi utilizado para todas as espécies. As superfícies em azul sólido representam as regiões mais prováveis de interação do cátion em relação ao ânion e as superfícies em azul transparente o surgimento das regiões um pouco menos prováveis. Pode-se assimilar essa ideia com o conceito de primeira e segunda camadas de solvatação. O estudo das SDFs é importante na determinação espacial do surgimento das interações cátion e ânion.

Figura 13 - Função de distribuição espacial para os LIs substituídos nas posições N1 e N3 do cátion.



Para os LIs substituídos nas posições N1 e N3 verifica-se um comportamento similar ao longo do aumento da cadeia no surgimento de interações perpendiculares ao plano do anel imidazólio. De igual modo, a ausência de interações voltadas para a cadeia alquila também é notada. Isto pode estar relacionado ao grau de liberdade maior existente na cadeia alquila, dificultado a formação de interações entre o cátion e o ânion nestas posições.

Figura 14 - Função de Distribuição Espacial para os LIs substituídos nas posições N1, N3, C2 e funcionalizados.



Ainda assim, nota-se que, conforme a cadeia alquila diminui, surgem novas regiões de interação mais pronunciadas localizadas no plano perpendicular ao plano formado pelos átomos da posição N3 e C4, o que favorece interações mais periféricas ao anel imidazólio. A simetria dos cátions acompanha a simetria das superfícies de interação surgentes, como no caso do [C₁C₁im] e [C₄C₄im].

Ambos os tipos de superfícies têm um comportamento contínuo, ou seja, o surgimento das interações mais prováveis acompanha os surgimentos das interações um pouco menos prováveis.

Nos LIs funcionalizados as interações perpendiculares ao plano do anel predominam e ficam quase que totalmente restritas a essa região. A escolha do referencial tem um peso nesses surgimentos, mas qualquer interação que fosse bastante pronunciada nas demais regiões resultaria em superfícies que as representassem, resquícios de isosuperfícies seriam percebidos.

A metilação na posição C2 diversifica os surgimentos das interações em diferentes posições, como observado em [C₄C₁C₁im] e [C₂C₁C₁im]. Percebe-se o surgimento das interações em todas as posições adjacentes ao anel, que pode estar relacionado ao efeito do volume dos grupos adicionados, o que torna as interações entre os cátions e os ânions menos seletivas ao plano perpendicular ao anel.

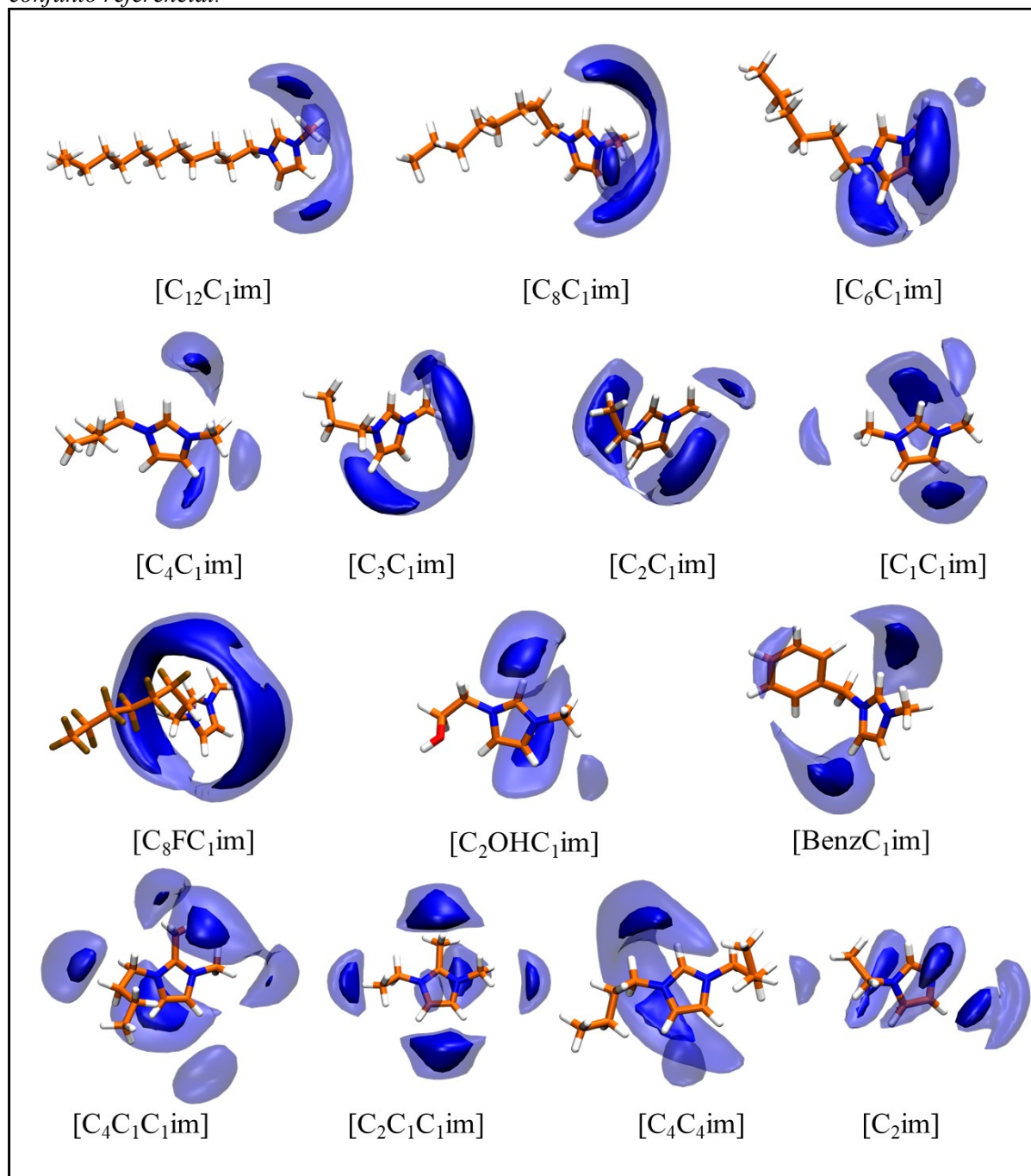
O [C₂im] resultou num padrão de interação distinto aos demais: a ausência da metilação na posição N3 confere ao cátion nesta mesma posição uma interação bastante significativa, até mesmo mais notável que as interações perpendiculares ao plano do anel. O que está relacionado ao baixo impedimento estérico sofrido por este cátion devido à ausência de grupos volumosos como substituintes.

Afirmar que as interações entre o cátion e o ânion permanecem de modo geral apenas próximas ao anel imidazólio requer uma evidência sólida para averiguação deste resultado. Deste modo, as SDFs foram novamente calculadas, desta vez, considerando o átomo mais distante do anel imidazólio para cada cátion como um átomo que faz parte do conjunto de referência e mantendo os átomos de nitrogênio como referências. Assim, as cadeias alquilas estão contidas nos referenciais, impedindo qualquer contaminação da análise pela escolha de átomos que poderiam enviesar o resultado.

Na Figura 15 estão contidos os resultados para uma segunda análise das SDFs. Nota-se que ainda assim os resultados permaneceram extremamente similares, o que corrobora com a primeira análise das SDFs. As interações entre o cátion e o ânion se mantiveram no entorno do anel imidazólio. É perceptível a ausência até mesmo de resquícios de isosuperfícies próximas a região das cadeias alquilas como um todo.

Exceto no caso do [BenzC₁im], [C₄C₁im] e [C₄C₄im], nestes surgem regiões de interações localizadas próximas ao anel benzênico e a cadeia alquila, respectivamente. Nas interações presentes na cadeia alquila, ambas ocorrem próximas de uma torsão na cauda. Os átomos em que acontecem a torsão tem seus movimentos translacionais mais restringidos, o que pode contribuir para a interação com o ânion nessas posições.

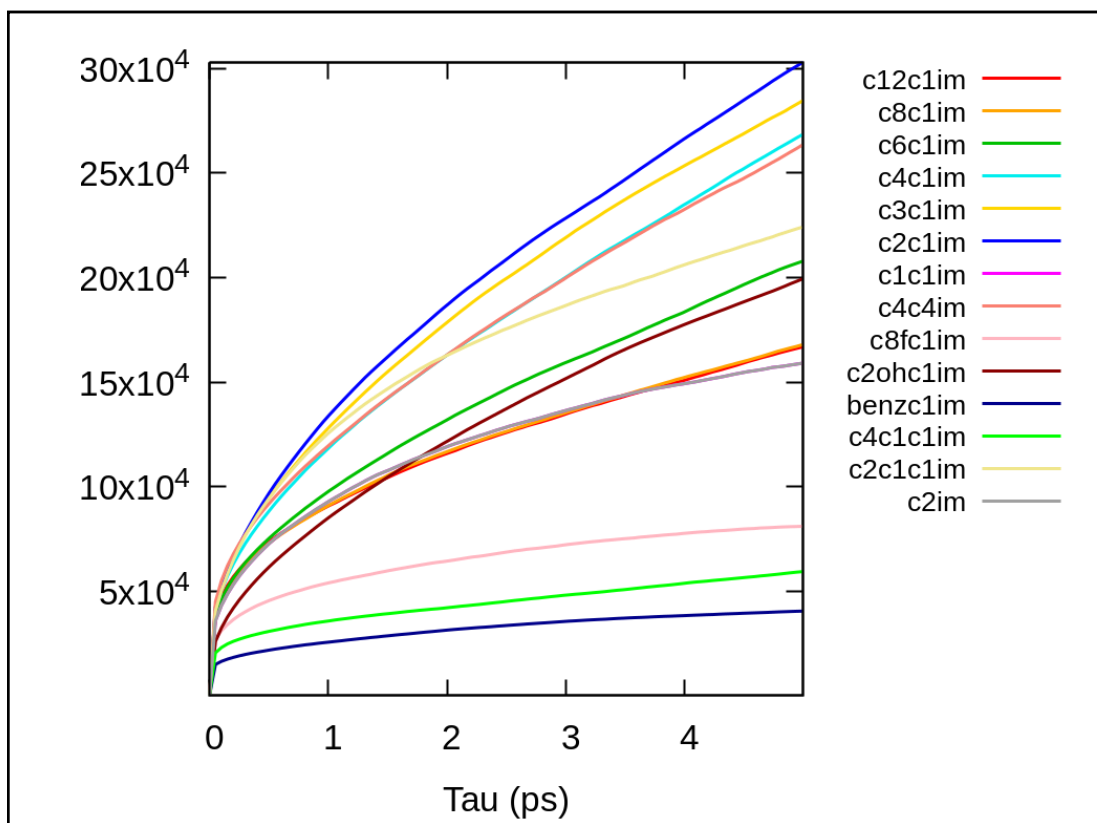
Figura 15 - Função de Distribuição Espacial para os LIs contendo o átomo mais distante do anel no conjunto referencial.



A observação destas interações de modo dinâmico pode ser refletida no deslocamento médio quadrático, cujo valor descreve a mobilidade do aglomerado de LIs. Tal movimento é dirigido pelo comportamento das interações intermoleculares entre o cátion e o ânion. Quanto maior a inclinação positiva da curva mais rápido a molécula observada está se difundindo no

sistema. Os resultados obtidos para o deslocamento médio quadrático são apresentados na Figura 16.

Figura 16 - Deslocamento Médio Quadrático para às moléculas dos cátions.



Pode-se distinguir entre três comportamentos distintos no gráfico do deslocamento médio quadrático. Os de maior mobilidade foram o [C₂C₁im], [C₃C₁im], [C₄C₁im] e [C₄C₄im]. Dentre estes quatro, todos são LIs com substituições nas posições N1 e N3, com o [C₄C₄im] tendo o aumento da cadeia em ambas posições. O aumento da cadeia alquila na posição N1 ou N3, variando entre 2 e 4 carbonos, conferiram a estes LIs uma mobilidade maior no sistema. Isto pode indicar que as interações intermoleculares entre ambos os íons não atuam fortemente nos seus aglomerados, o que proporciona uma difusividade maior.

O outro comportamento observado é dos LIs com uma mobilidade intermediária, no qual não há uma distinção clara entre as substituições no anel e o deslocamento médio quadrático. Neste conjunto encontram-se LIs de todos os subgrupos elaborados para análise. Todavia, observa-se que os LIs com cadeias alquílicas maiores tiveram o seu comportamento penalizado em relação aos que continham até 4 carbonos na cadeia. As curvas do [C₁C₁im] e [C₂im], bem como as do [C₁₂C₁im] e [C₈C₁im], se sobrepõem, de modo que seus comportamentos são muito

similares. LIs tão diferentes com um comportamento do deslocamento médio quadrático tão similar pode ou não estar relacionado a alguma inconsistência do método.

Os cátions [Benzc1im], [C₄C₁C₁im] e [C₈FC₁im] têm os comportamentos menos difusivos e são distintos entre si. Todavia, o efeito que atua sobre as suas possíveis forças intermoleculares é similar. O empilhamento do anel benzênico e imidazólio devem favorecer suas interações não covalentes e dificultar sua mobilidade no sistema. A funcionalização do [C₈FC₁im] com um átomo tão eletronegativo como o flúor favorece a formação de interações intermoleculares atrativas, que pode justificar seu comportamento menos difusivos. Já o [C₄C₁C₁im] é um caso à parte, pois o [C₂C₁C₁im], seu similar, apresentou um comportamento distinto. Possivelmente, a adição da metilação na posição C2 torna as interações intermoleculares mais sensíveis ao aumento da cadeia alquila. O cálculo do coeficiente de difusão se encontra no apêndice.

O outro grande grupo de resultados são compostos pelos cálculos de estrutura eletrônica. Para os cálculos de NCI foram utilizadas as estruturas obtidas da clusterização, conforme a Figura 17 para todos os LIs. As isosuperfícies tiveram seus volumes integrados para cada região de vizinhança com o ânion. Os resultados podem ser avaliados numericamente, como apresentados na Figura 18.

Figura 17 - Isosuperfícies NCI para as vizinhanças do ânion em relação ao [Benzc1im].

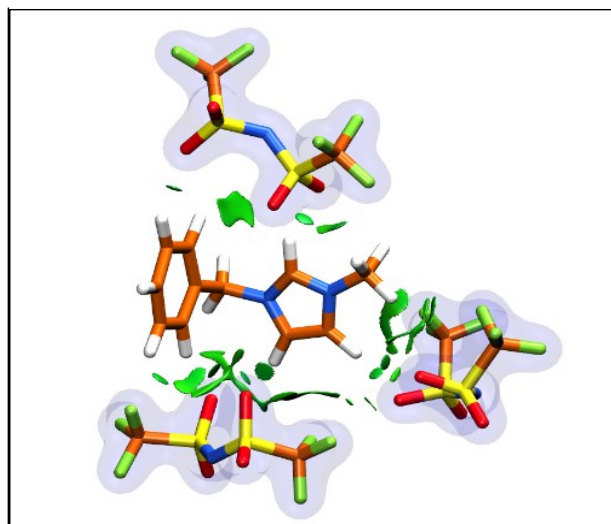
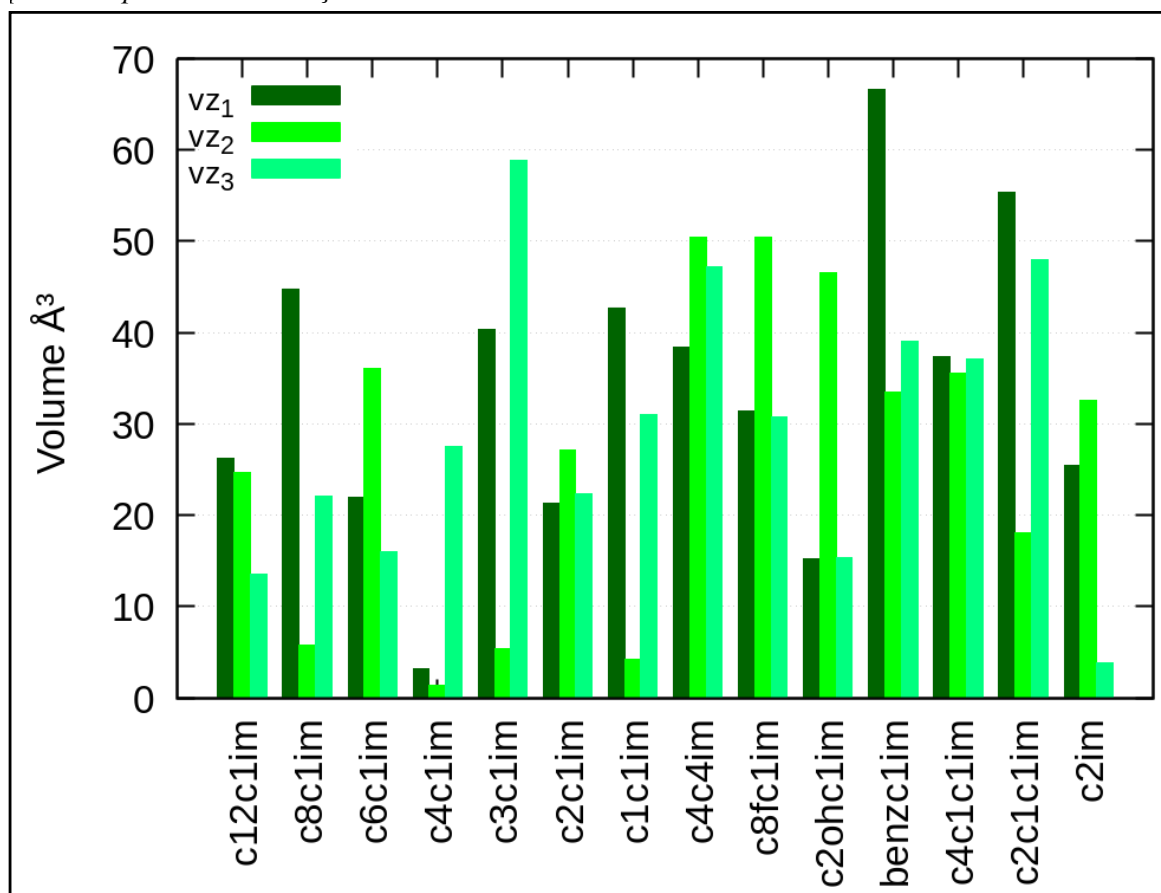


Figura 18 - Interações de van der Waals obtidas dos volumes das superfícies de interação obtidas pelo NCI para as vizinhanças dos cátions.



As interações de van der Waals não são as forças dominantes na formação do aglomerado dos LIs, quando considerada apenas a formação do par iônico. Todavia, quando considerada como uma treliça que sustenta as interações entres os diferentes pares iônicos formados, desempenham um papel importante nas propriedades dos LIs. A associação das interações das diferentes vizinhanças entre o cátion e o ânion podem fornecer informações importantes acerca da estrutura do sistema como um todo.

Na figura 18, para os LIs substituídos nas posições N1 e N3, nota-se que cada vizinhança tem um peso bastante diferente. As funções de distribuição espaciais desses cátions mostraram as interações mais presentes no anel. Tais interações podem ter um peso menor nas contribuições das forças de van der Waals para formação do sistema a depender do cátion. Em alguns casos as vizinhanças 2 e 3 apresentam volumes maiores, como observado em $[C_6C_{1im}]$, $[C_4C_{1im}]$, $[C_3C_{1im}]$ e $[C_2C_{1im}]$.

Tal resultado demonstra que tanto a formação do par iônico quanto as interações vizinhas por eles realizadas são de igual importância para obtenção de um aglomerado de LI. Ou seja, não basta apenas formar um par iônico unido por forças intermoleculares fortes, mas toda a sua vizinhança de interações deve funcionar como um suporte para o fortalecimento estrutural das interações entre os pares.

Para os LIs com a metilação na posição C2 há uma tendência de equiparação entre as interações formadas, com cada uma delas tendo o mesmo volume, exceto para a vizinhança 2 do [C₂C₁C₁im]. Na análise das funções de distribuição espacial, a metilação na posição C2 diversificou as posições das ocorrências das interações entre o cátion e o ânion. De modo similar, nota-se que mesmo que a interação não ocorra rente ao anel imidazólio, as forças de van der Waals atuando sobre ela terá um peso similar, o que torna as interações realizadas por esses LIs mais sensíveis as suas modificações.

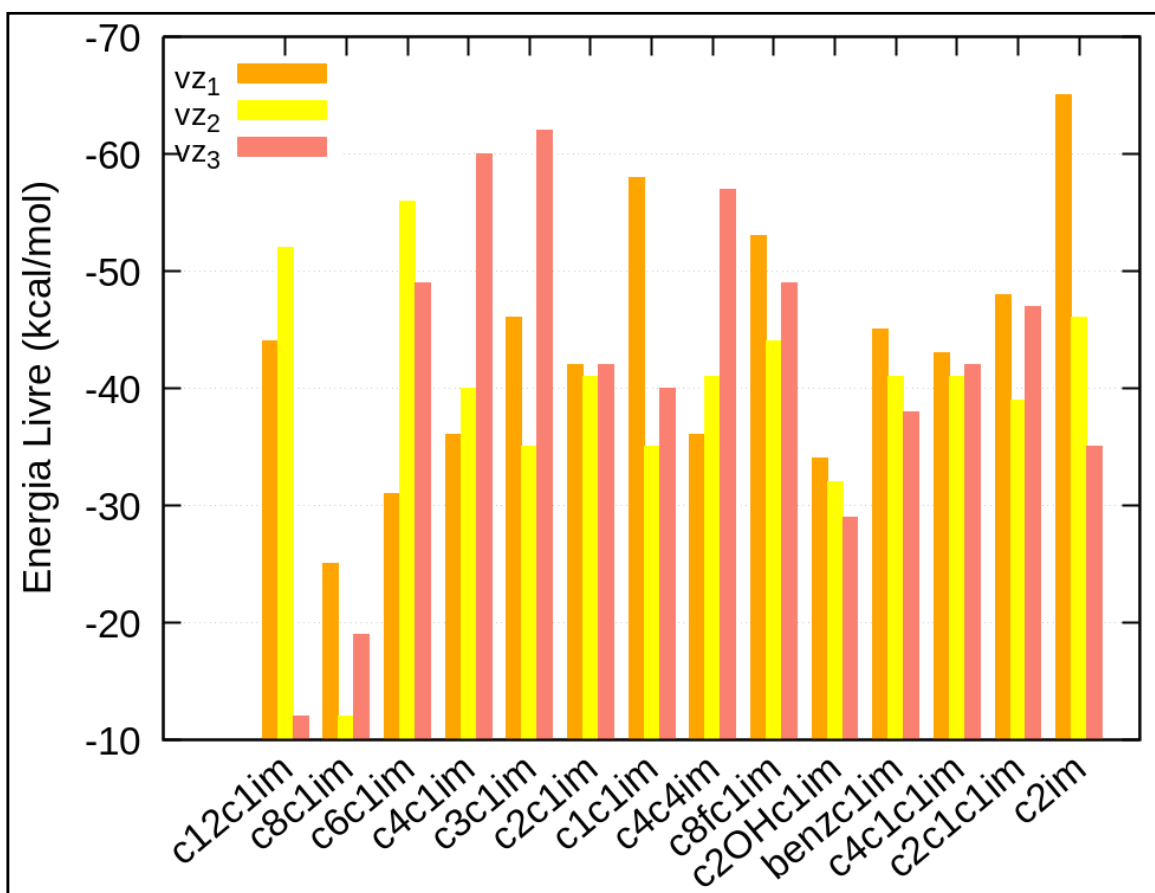
Tratando dos LIs funcionalizados, o [Benzc1im] apresenta o maior valor de volume de isosuperfícies na posição da vizinhança 1, tendo as demais posições valores expressivos nas duas outras posições quando comparados aos demais compostos investigados. O [C₈FC₁im] também apresenta valores expressivos nas três posições avaliadas. Estes resultados são consistentes com o fato de que tais compostos possuem os menores deslocamentos médios quadráticos e, portanto, são os cátions de menor difusividade.

O [C₄C₄im] segue um comportamento similar. Porém, seu deslocamento médio quadrático é um dos que resulta em maior difusividade, ou seja, a atuação das interações de van der Waals para esse LI não oferece resistência ao seu comportamento difusivo no sistema. Não foram obtidos resultados que demonstrassem o surgimento de ligações de hidrogênio nas estruturas estudadas. Os valores calculados se encontram no apêndice.

A energia livre de interação fornece o entendimento sobre a estabilidade das interações que estão ocorrendo. Esta propriedade termodinâmica torna possível verificar o quanto as interações estabilizam a estrutura do aglomerado no LI.

Conforme apresentado na Figura 19, não há um comportamento geral discernível para as energias de interação entre as diferentes posições das vizinhanças dos LIs substituídos na posição N1 e N3 do anel imidazólio. Ainda assim, percebe-se que as interações formadas fornecem estabilidades diferentes ao sistema, em alguns casos com valores que diferem em mais de 10 kcal·mol⁻¹, ou seja, as diferenças são bastante expressivas.

Figura 19 - Energia livre de interação para as vizinhanças dos cátions obtidas por cálculos de DFT.



A seletividade da interação cátion-ânion é fundamental para a formação do sistema iônico, mesmo que uma vizinhança ocorra em um número maior de vezes que a outra, a energia envolvida pode compensar a menor ocorrência da interação. Como se pode ver no [C₁₂C₁im], [C₆C₁im] e [C₄C₁im], mesmo a posição da vizinhança 1 sendo a mais frequente, as que oferecem maior estabilidade são as demais.

A metilação na posição C2 resulta em valores similares para a energia livre de interação entre as diferentes vizinhanças, fazendo com que haja um mesmo valor na ocorrência de cada interação formada, como ocorreu de modo similar com as interações de van der Waals.

Analisando o gráfico da Figura 19, percebe-se um comportamento mais geral para os LIs em sua maioria. A posição da interação na vizinhança 1 frequentemente apresenta o maior valor de energia livre. Isto sugere que a vizinhança 1 é a maior responsável pela formação do par iônico e manutenção da estrutura do sistema de pares iônicos.

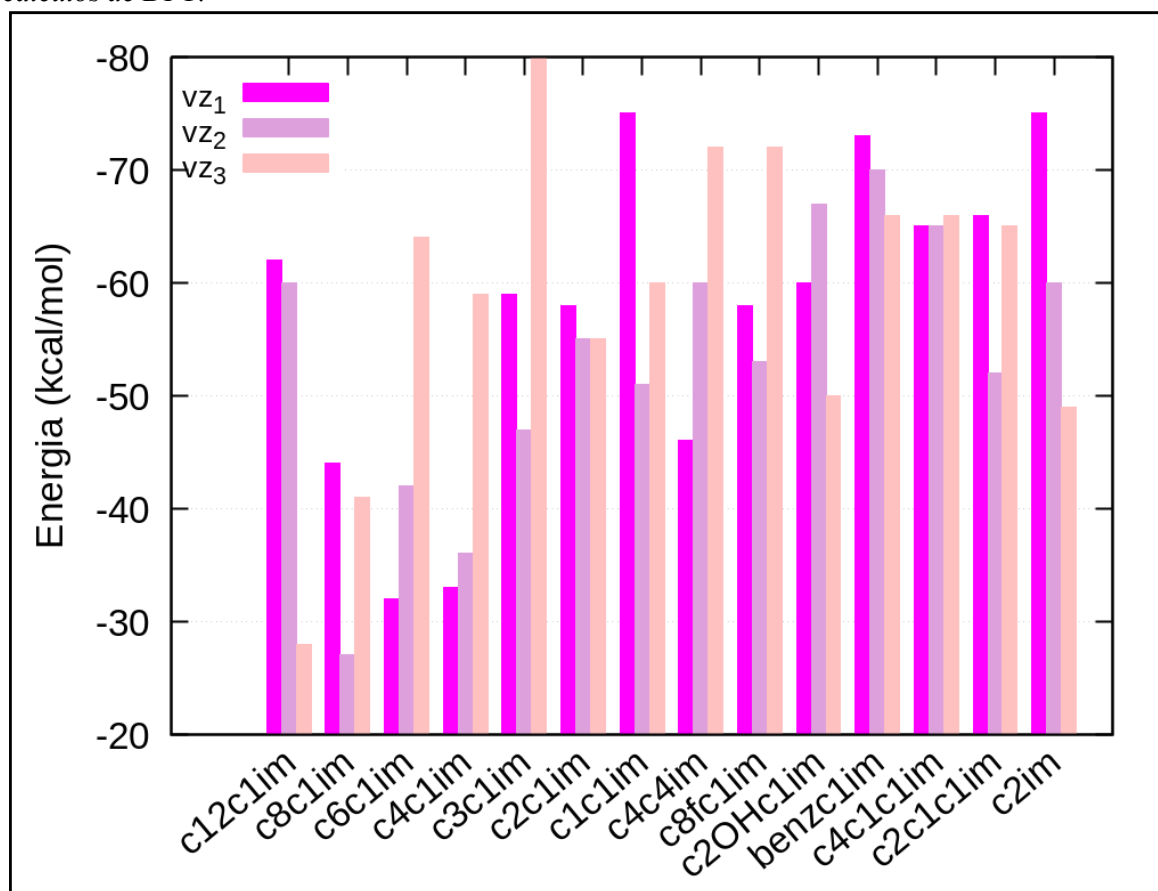
Os valores de energia livre podem conter a contaminação de possíveis frequências imaginárias, isto é proveniente das conformações estruturais usadas nos cálculos não estarem

num valor de mínimo, o que é razoável, tendo em vista que suas estruturas foram retiradas diretamente do *bulk*. Uma forma de contornar essa questão seria a otimização da geometria. No entanto, toda ação das vizinhanças na obtenção dos pares iônicos mais representativos seria perdida, o que não é algo desejável.

Outra energia calculada neste mesmo procedimento é a energia do *SCF*, mais precisamente o valor numérico correspondente a um ponto na superfície de energia potencial na qual o arranjo estrutural se encontra, ou mesmo, que é obtida apenas com o cálculo da energia convergida do procedimento SCF (chamada por vezes de cálculo *single-point*). A vantagem é que nessa energia não há a contaminação pelas frequências imaginárias. Por outro lado, é pouco utilizada quando se pretende fazer uma comparação com resultados experimentais.

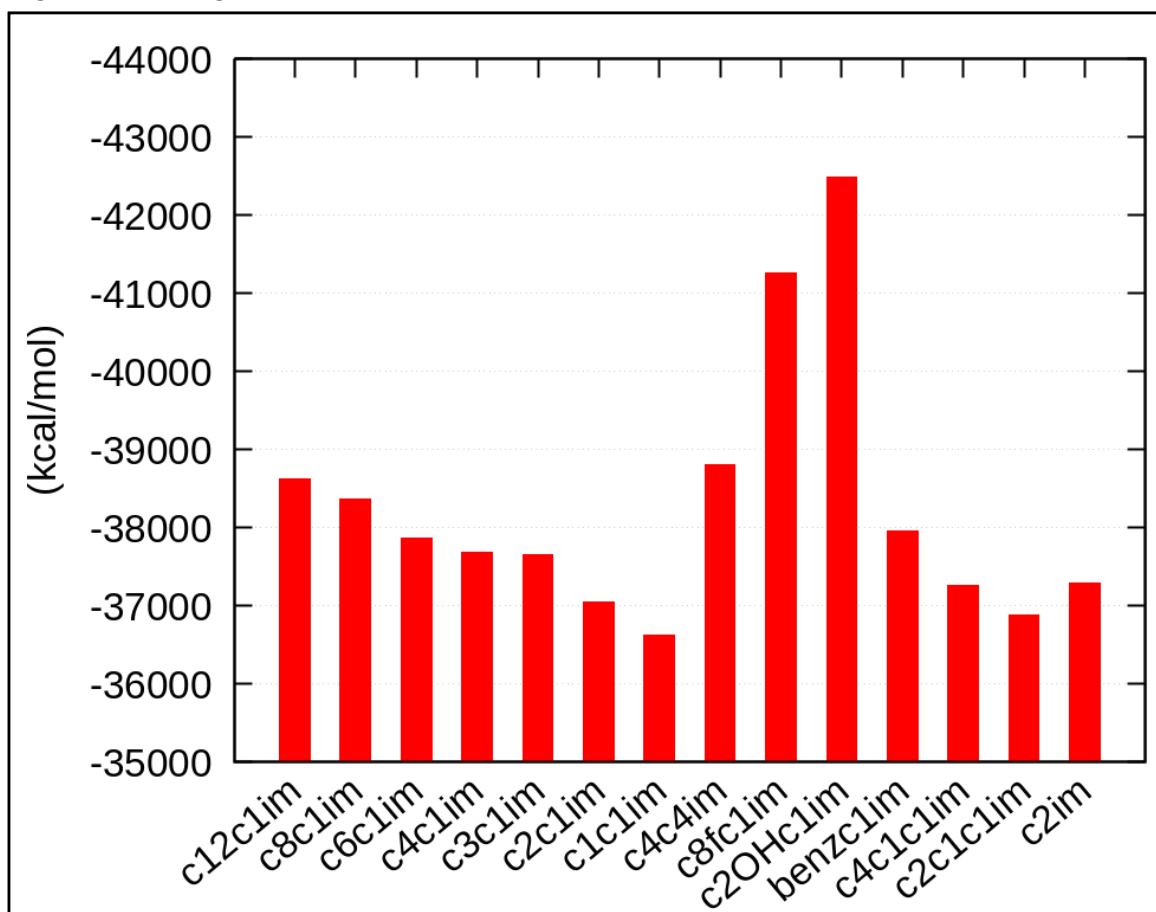
Conforme a Figura 20, de modo geral os valores da energia do *single-point* têm um comportamento similar aos da energia livre, exceto para os casos dos $[C_2OHc1im]$, $[C_8FC1im]$, $[C_8C1im]$ e $[C_{12}C1im]$, o que demonstra uma similaridade numérica entre ambos os valores de energia.

Figura 20 - Energia do *single-point* para interação das vizinhanças dos cátions obtidas por cálculos de DFT.



Foram utilizadas ainda as energias decompostas da DM para a compreensão das interações intermoleculares nos LIs. Nas Figuras 21 e 22 são mostrados respectivamente os valores das interações de Coulomb de curto e longo alcance para o *bulk*.

Figura 21 – Energia das Interações de Coulomb de curto alcance.



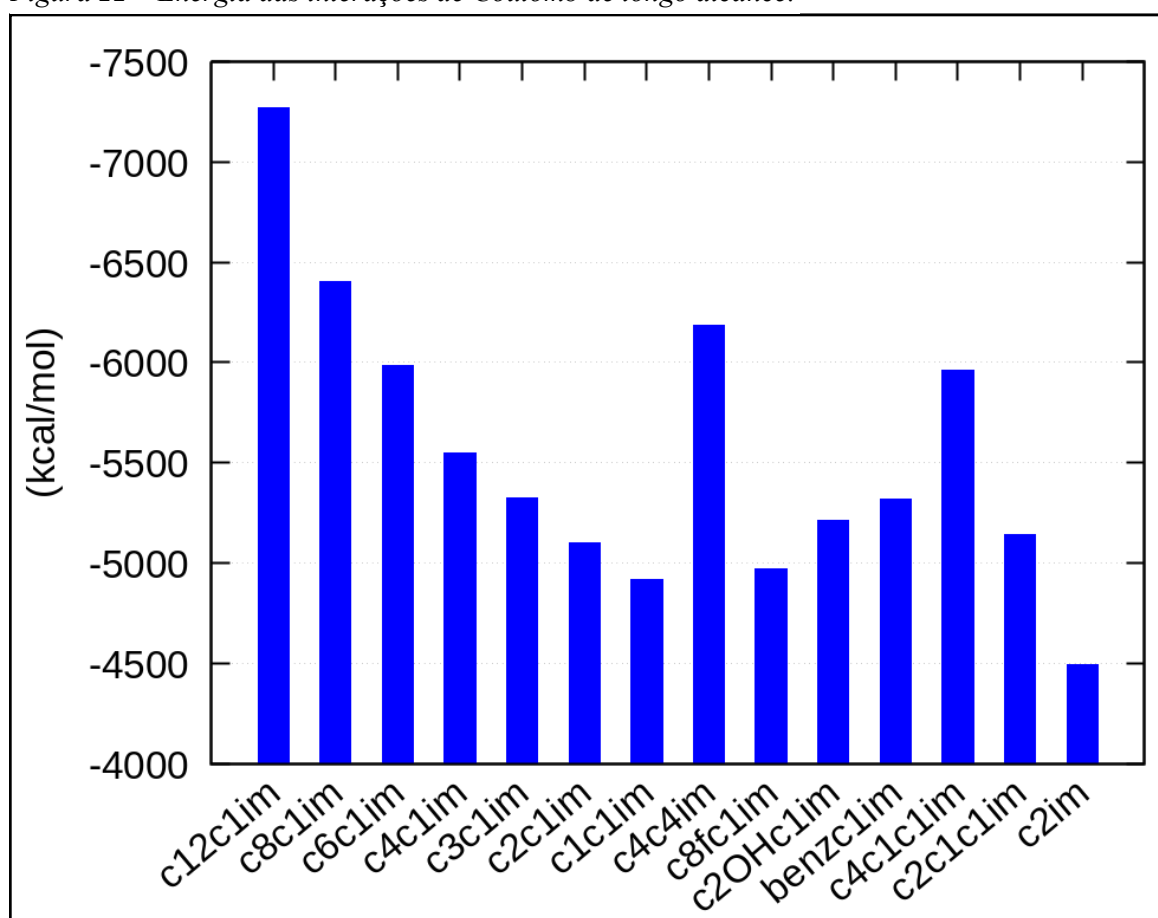
Os resultados contidos nas Figuras 21 e 22 são similares, haja vista a natureza da interação analisada. Ainda assim, as interações de Coulomb de curto alcance dominam a formação do par iônico e contém os maiores valores de energia. Em ambos os gráficos se percebe um decaimento da energia de Coulomb conforme diminui o tamanho da cadeia alquila. Nas interações de longo alcance esse perfil é melhor discretizado.

Interessantemente, o aumento da cadeia alquila com a funcionalização tem um valor alto nas interações de curto alcance e um valor mais baixo nas interações de longo alcance. O que pode indicar que a funcionalização retém a dispersão das energias das interações de Coulomb, evidenciada nos valores das energias de interação de longo alcance terem valores mais retidos.

Esta suposição é razoável considerando que átomos mais eletronegativos tendem a concentrar as cargas próximos de si, causando uma deformidade na distribuição das cargas nas moléculas.

O efeito do tamanho da cadeia alquila predomina na análise das interações de Coulomb mesmo nas substituições na posição C2. Vê-se que em ambos os casos o [C₄C₁C₁im] tem valores de energia mais alto que o [C₂C₁C₁im]. Tal predominância pode estar relacionada ao aumento das cargas conforme aumenta a quantidade de átomos do sistema.

Figura 22 – Energia das interações de Coulomb de longo alcance.



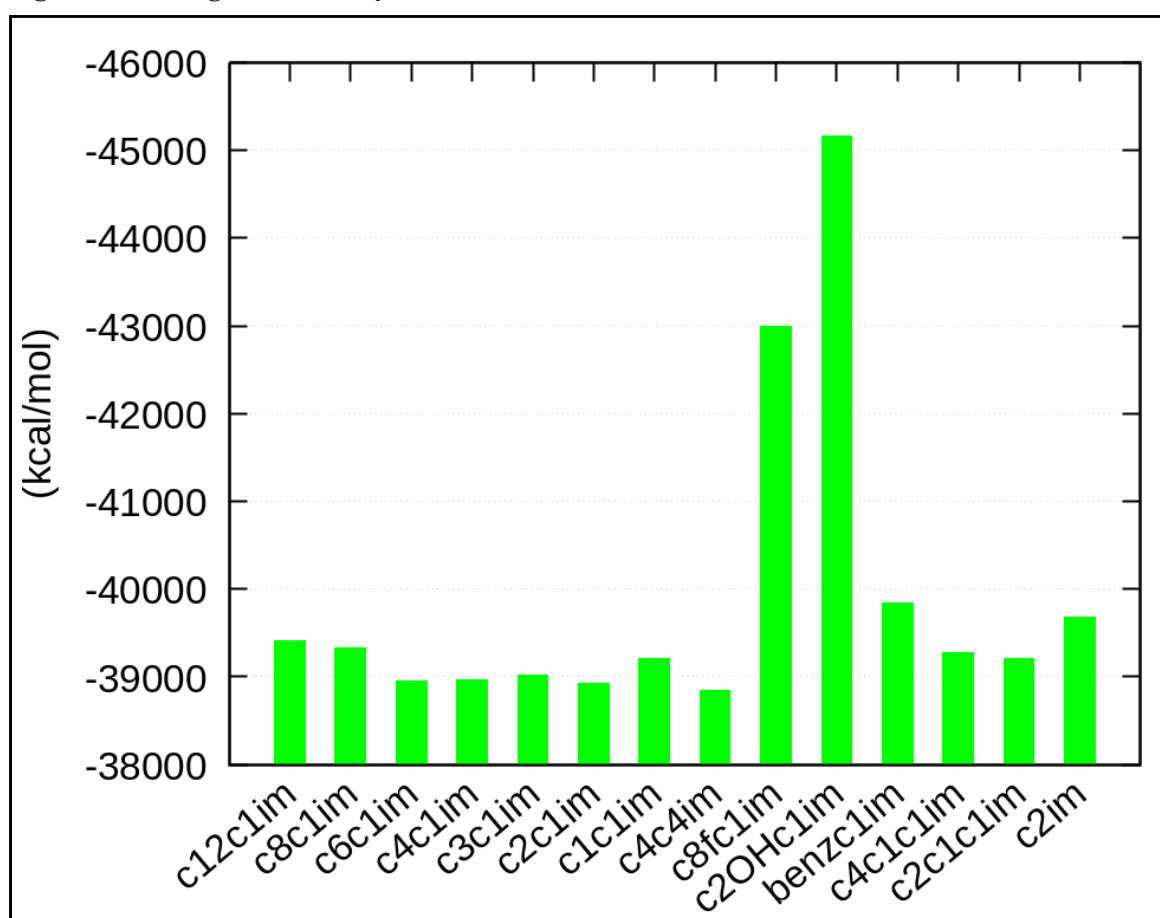
Na figura 23 são mostradas as energias das interações de van der Waals para o *bulk*. O seu comportamento difere das interações de Coulomb devido à natureza de cada tipo de interação. As funcionalizações nos cátions expressam os valores mais altos de energia conforme a eletronegatividade dos átomos funcionalizados.

O aumento da cadeia alquila não proporciona um comportamento regular na descrição da energia das interações de van der Waals provenientes do *bulk*, o que de certo modo também

aconteceu com o cálculo dos volumes das isosuperfícies de interação de van der Waals das diferentes vizinhanças, conforme a Figura 18.

No entanto, comparando as duas figuras é perceptível que as anergias de interação de van der Waals dos pares iônicos e do *bulk* não apresentam a mesma tendência de comportamento. Por exemplo, na Figura 23 o maior valor de energia é proveniente do [C₂OHC_{1im}], já na Figura 18 o [BenzC_{1im}] cumpre esse papel. O mesmo ocorre com outras comparações, o que pode sugerir que as forças de van der Waals do *bulk* e do par iônico cumprem ações distintas nas propriedades dos LIs.

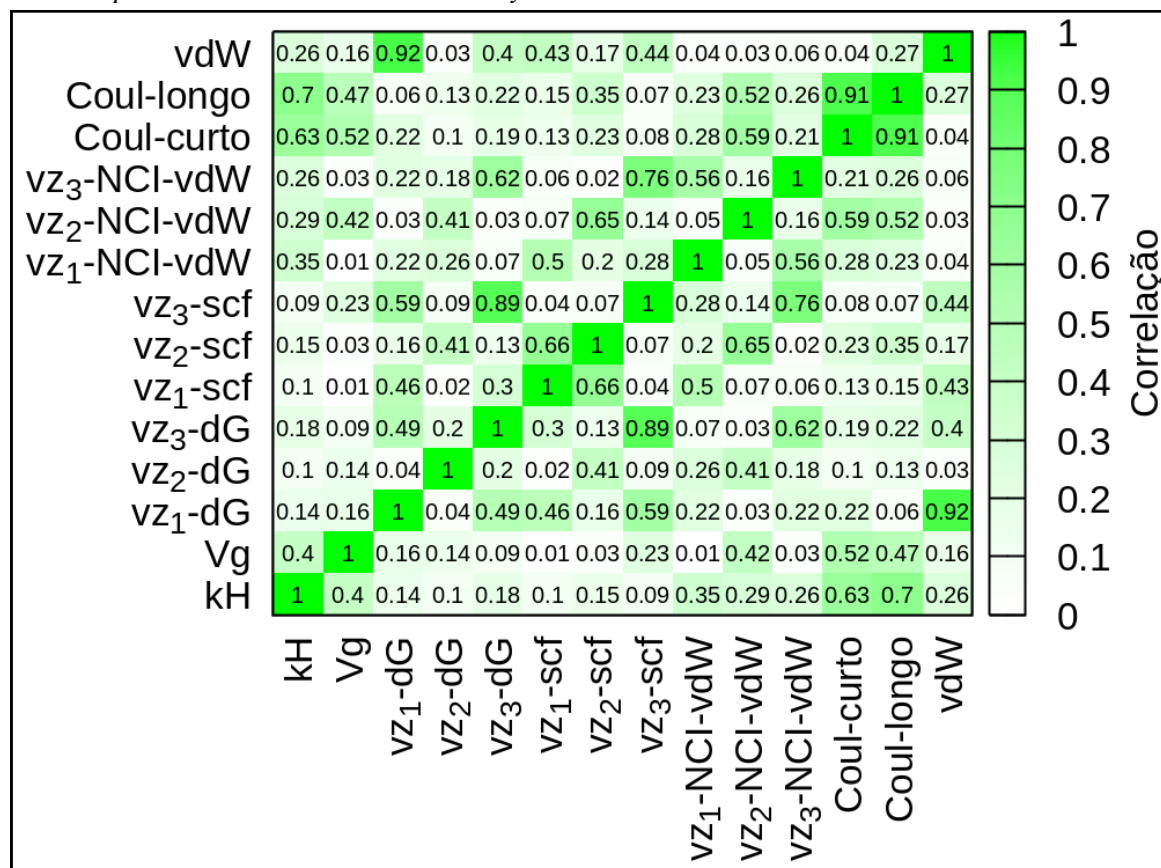
Figura 23 - Energia das Interações de van der Waals.



As interações não covalentes desempenham um papel importante da captura de CO₂, o que é elucidado pelo cálculo da constante de Henry, para medir a solubilidade de gases em líquidos. Neste intuito, a Figura 24 mostra a matriz de correlação da constante de Henry e viscosidade com as demais interações intermoleculares calculadas neste trabalho. vdW é a energia das interação de van der Waals para o *bulk*; Coul-longo é a energia das interações de Coulomb de longo alcance para o *bulk*; Coul-curto é a energia das interações de Coulomb de

curto alcance para o *bulk*; $vz_{(1,2,3)}\text{-NCI-vdW}$ é o volume das isosuperfícies das interações de van der Waals obtidas no NCI para cada vizinhança; $vz_{(1,2,3)}\text{-dG}$ é a energia livre de interação para cada uma das vizinhanças obtida através de cálculos de DFT; $vz_{(1,2,3)}\text{-scf}$ é a energia do scf de interação para cada uma das vizinhanças; kH é a constante de Henry e Vg a viscosidade.

Figura 24 - Matriz de correlação entre as energias das interações intermoleculares calculadas e dados experimentais da constante de Henry e viscosidade.



Na Figura 24 o primeiro valor a se destacar é a correlação de 0,92 entre vdW e $vz_1\text{-dG}$. Esse resultado possibilita inferir que a estabilidade do aglomerado é afetada diretamente pela ação das forças de van der Waals que atuam também na formação dos pares de LIs. Fica evidente que se o par iônico não for estável o suficiente, as forças de van der Waals não conseguem manter a estrutura dos aglomerados de LI e, assim, as suas propriedades de interesse não serão eficazes. Este efeito pode impactar o processo de captura de CO_2 que está relacionado com a formação destas estruturas, pois o CO_2 utiliza os volumes livres presentes no *bulk* como sítios de interação com o LI (CADENA *et al.*, 2004).

Por sua vez, o valor de correlação de 0,7 entre k_H e Coul-longo expressa um vínculo não esperado, mas desejado. O valor da correlação não é o melhor, mas é bastante útil. Desta correlação pode-se inferir que quanto maior a energia de interação Coul-longo (valores mais negativos) o poder de captura de CO_2 deste LI também será elevado.

Assim, este valor pode expressar uma assimilação com o potencial de captura do CO_2 por um LI. O valor desta energia é de baixo nível de complexidade e é facilmente obtida num cálculo computacional de DM, ou seja, é um parâmetro indicador da capacidade de captura de CO_2 usando apenas cálculos das propriedades do LI puro.

Não houve uma boa correlação dos valores de energia calculados com a viscosidade, talvez seja porque não há uma predominância de apenas uma dentre as forças intermoleculares que atuam sobre a viscosidade. Também não houve uma boa correlação dos valores das energias do SCF com os valores das energias livres.

Capítulo 6

Conclusão

6. Conclusão

As dinâmicas moleculares realizadas forneceram estruturas representativas para os sistemas investigados. O protocolo de simulação se mostrou adequado para equilibração dos LIs, com resultados de densidade calculadas bem correlacionadas com valores experimentais.

As funções de distribuição radial não apresentaram mudanças significativas diante de modificações ocorridas no cátion. A distância de equilíbrio entre o cátion e o ânion permaneceram similares de um modo geral. A função de distribuição espacial demonstrou que as interações entre o cátion e o ânion ocorrem significativamente em torno do anel imidazólio. Isto pode favorecer a interação do CO₂ com as demais regiões do cátion com volumes livres.

Para os LIs substituídos na posição N1 e N3, o aumento da cadeia entre 2 e 4 carbonos formaram cátions mais difusivos no sistema, o que pode indicar uma menor viscosidade e a facilitação do seu uso industrial.

As interações de van der Waals demonstraram não ser de grande importância para a formação do par iônico, mas desempenham um papel fundamental na formação dos aglomerados dos pares iônicos, já que por vezes os valores dos volumes das interações de van der Waals das vizinhanças 2 e 3 foram os maiores.

A energia livre de interação predominantemente teve seus maiores valores para a vizinhança 1, descrevendo assim o perfil da estabilidade do par iônico que se relacionou com a energia de interação de van der Waals do *bulk*, mostrando que a formação do par iônico é de suma importância para manutenção das propriedades pertinentes a formação dos aglomerados governada pelas forças de van der Waals.

A correlação entre a constante de Henry e o valor das energias de interação de longo alcance no *bulk* demonstrou que podem fornecer informações valiosas para a prospecção de novos LI com potencial de captura de CO₂. Isto utilizando apenas cálculos de LI puro obtidos com um baixo nível de complexidade teórica e baixa demanda computacional.

Capítulo 7

Perspectivas

7. Perspectivas

- Realizar simulações contendo CO_2 e análises similares conduzidas para os LIs puros, visando o cálculo da constante de Henry.
- Elucidar os mecanismos de reação envolvendo o LI e o CO_2 utilizando protocolos de simulação clássica e quântica.
- Modelar novos LIs visando menor viscosidade, baixo custo e elevada capacidade de captura de CO_2 .

8 Referências

- AGHAIE, M.; REZAEI, N.; ZENDEHBOUDI, S. A systematic review on CO₂ capture with ionic liquids: Current status and future prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2018. v. 96, n. December 2017, p. 502–525. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.004>>.
- ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. Computer simulation of liquids: Second edition. **Computer Simulation of Liquids: Second Edition**, 2017. p. 1–626.
- ANGENENDT, K.; JOHANSSON, P. Ionic liquid structures from large density functional theory calculations using mindless configurations. **Journal of Physical Chemistry C**, 2010. v. 114, n. 48, p. 20577–20582.
- ANTHONY, J. L. *et al.* Anion effects on gas solubility in ionic liquids. **Journal of Physical Chemistry B**, 2005. v. 109, n. 13, p. 6366–6374.
- AZOV, V. A. *et al.* “Solvent-in-Salt” Systems for Design of New Materials in Chemistry, Biology and Energy Research. **Chemical Society Reviews**, 2018. v. 47, n. 4, p. 1250–1284. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C7CS00547D>>.
- BEDROV, D. *et al.* Influence of polarization on structural, thermodynamic, and dynamic properties of ionic liquids obtained from molecular dynamics simulations. **Journal of Physical Chemistry B**, 2010. v. 114, n. 15, p. 4984–4997.
- BEDROV, D. *et al.* Molecular Dynamics Simulations of Ionic Liquids and Electrolytes Using Polarizable Force Fields. **Chemical Reviews**, 2019. v. 119, n. 13, p. 7940–7995.
- BERNARDINO, K. *et al.* Ion pair free energy surface as a probe of ionic liquid structure. **Journal of Chemical Physics**, 2020. v. 152, n. 1. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.5128693>>.
- BLUDE, J.; ARNDT, D. S. STATE OF THE CLIMATE IN 2020 Special Supplement to the. **Bulletin of American Meteorological Society**, 2015. v. 97, n. August, p. S1–S275.
- BODO, E.; MIGLIORATI, V. Theoretical Description of Ionic Liquids. **Ionic Liquids - Classes and Properties**, 2011. n. October.
- BOTO, R. A. *et al.* NCIPLOT4: A new step towards a fast quantification of noncovalent

interactions. **ChemRxiv**, 2020. v. 6498, n. 2010, p. 1–31.

BREHM, M.; KIRCHNER, B. TRAVIS - A free analyzer and visualizer for monte carlo and molecular dynamics trajectories. **Journal of Chemical Information and Modeling**, 2011. v. 51, n. 8, p. 2007–2023.

BURNS, L. A. *et al.* Density-functional approaches to noncovalent interactions: A comparison of dispersion corrections (DFT-D), exchange-hole dipole moment (XDM) theory, and specialized functionals. **Journal of Chemical Physics**, 2011. v. 134, n. 8.

CADENA, C. *et al.* Why is CO₂ so Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids? **Journal of the American Chemical Society**, 2004. v. 126, n. 16, p. 5300–5308.

CAMMARATA, L. *et al.* Molecular states of water in room temperature ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2001. v. 3, n. 23, p. 5192–5200.

CANONGIA LOPES, J. N.; PÁDUA, Agílio A.H.; SHIMIZU, K. Molecular force field for ionic liquids IV: Trialkylimidazolium and alkoxycarbonyl-imidazolium cations; alkylsulfonate and alkylsulfate anions. **Journal of Physical Chemistry B**, 2008. v. 112, n. 16, p. 5039–5046.

PÁDUA, Agílio A.H. CL&P: A generic and systematic force field for ionic liquids modeling. **Theoretical Chemistry Accounts**, 2012. v. 131, n. 3, p. 1–11.

CHABAN, V. Polarizability versus mobility: Atomistic force field for ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2011. v. 13, n. 35, p. 16055–16062.

CHABAN, V. V.; PREZHDO, O. V. Computationally efficient prediction of ionic liquid properties. **Journal of Physical Chemistry Letters**, 2014. v. 5, n. 11, p. 1973–1977.

CONTRERAS-GARCÍA, J. *et al.* NCIPLOT: A program for plotting noncovalent interaction regions. **Journal of Chemical Theory and Computation**, 2011. v. 7, n. 3, p. 625–632.

COSTA, L. T. Modelagem computacional de líquidos iônicos. **Aplicações de química teórica no estudo de materiais: métodos in silico para nanomateriais**, 2018. p. 158–184.

CROSTHWAITE, J. M. *et al.* Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. **Journal of Chemical Thermodynamics**, 2005. v. 37, n. 6, p. 559–568.

D'ANGELO, P. *et al.* Using a combined theoretical and experimental approach to understand

the structure and dynamics of imidazolium-based ionic liquids/water mixtures. 2. EXAFS spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, 2013. v. 117, n. 41, p. 12516–12524.

DEQUIDT, A.; DEVÉMY, J.; PÁDUA, Agílio A.H. Thermalized Drude Oscillators with the LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. **Journal of Chemical Information and Modeling**, 2016. v. 56, n. 1, p. 260–268.

DUPONT, J. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2004. v. 15, n. 3, p. 341–350.

ENDERBY, J. E. **The Structure of Ionic Liquids**. [S.l.]: [s.n.], 1978.

FREDLAKE, C. P. *et al.* Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 2004. v. 49, p. 954–964.

GALÁN SÁNCHEZ, L. M. *et al.* Density, viscosity, and surface tension of synthesis grade imidazolium,pyridinium, and pyrrolidinium based room temperature ionic liquids. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 2009. v. 54, n. 10, p. 2803–2812.

GALE, R. J.; GILBERT, B.; OSTERYOUNG, R. A. Raman Spectra of Molten Aluminum Chloride: 1-Butylpyridinium Chloride Systems at Ambient Temperatures. **Inorganic Chemistry**, 1978. v. 17, n. 10, p. 2728–2729.

GALIK, C. S. CO₂ emissions continue to rise. **Nature Climate Change**, 2020. v. 10, n. 1, p. 2–3.

GHANDI, K. A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. **Green and Sustainable Chemistry**, 2014. v. 04, n. 01, p. 44–53.

GOLOVIZNINA, K. *et al.* Transferable, Polarizable Force Field for Ionic Liquids. **Journal of Chemical Theory and Computation**, 2019. v. 15, n. 11, p. 5858–5871.

GRIMME, S.; HUJO, W.; KIRCHNER, B. Performance of dispersion-corrected density functional theory for the interactions in ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2012. v. 14, n. 14, p. 4875–4883.

HALLETT, J. P.; WELTON, Tom. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. 2. **Chemical Reviews**, 2011. v. 111, n. 5, p. 3508–3576.

HAN, Q. *et al.* Protein aggregation and crystallization with ionic liquids: Insights into the influence of solvent properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2022. v. 608, p.

1173–1190. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.10.087>>.

HANSEN, J. *et al.* Global temperature change. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, 2006. v. 103, n. 39, p. 14288–14293.

HOLLÖCZKI, O. *et al.* Significant cation effects in carbon dioxide-ionic liquid systems. **ChemPhysChem**, 2013. v. 14, n. 2, p. 315–320.

HU, Y.; PENG, X. **Effect of the structures of ionic liquids on their physical chemical properties**. [S.l.]: [s.n.], 2013. V. 151.

HUNT, P. A. Quantum Chemical Modeling of Hydrogen Bonding in Ionic Liquids. **Topics in Current Chemistry**, 2017. v. 375, n. 3, p. 1–22.

GOULD, I. R.; KIRCHNER, B. The structure of imidazolium-based ionic liquids: Insights from ion-pair interactions. **Australian Journal of Chemistry**, 2007. v. 60, n. 1, p. 9–14.

HURLEY, F. H.; WIER, T. P. Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts. **Journal of The Electrochemical Society**, 1951. v. 98, n. 5, p. 203.

IZVEKOV, S.; VOTH, G. A. Multiscale coarse graining of liquid-state systems. **Journal of Chemical Physics**, 2005. v. 123, n. 13.

JORGENSEN, W. L.; MAXWELL, D. S.; TIRADO-RIVES, J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. **Journal of the American Chemical Society**, 1996. v. 118, n. 45, p. 11225–11236.

KAUR, G.; KUMAR, H.; SINGLA, M. Diverse applications of ionic liquids: A comprehensive review. **Journal of Molecular Liquids**, 2022. v. 351, p. 118556. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118556>>.

KEINAN, S. *et al.* Revealing Noncovalent Interactions. **Journal of the American Chemical Society**, 2010. v. 132, n. 18, p. 6498–6506.

KIRCHNER, B. *et al.* Chemistry Dissolved in Ionic Liquids. A Theoretical Perspective. **Journal of Physical Chemistry B**, 2022. v. 126, n. 4, p. 766–777.

KÖLLE, P.; DRONSKOWSKI, R. Hydrogen Bonding in the Crystal Structures of the Ionic Liquid Compounds Butyldimethylimidazolium Hydrogen Sulfate, Chloride, and Chloroferrate(II,III). **Inorganic Chemistry**, 2004. v. 43, n. 9, p. 2803–2809.

- L. MARTÍNEZ, R. ANDRADE, E. G. BIRGIN, J. M. M. Packmol: A Package for Building Initial Configurations for Molecular Dynamics Simulations. **Journal of computational chemistry**, 2009. v. 30, p. 2158–2164.
- LEWARS, E. G. **Computational Chemistry**. Cham: Springer International Publishing, 2016. V. 43.
- LOPES, J N C. Modeling Ionic Liquids Using a Systematic All-Atom Force Field. **Journal of Physical Chemistry B**, 2004. v. 108, p. 2038–2047.
- LOPES, José N.Canongia; PÁDUA, Agílio A.H. Molecular force field for ionic liquids composed of triflate or bistriflylimide anions. **Journal of Physical Chemistry B**, 2004. v. 108, n. 43, p. 16893–16898.
- LUO, H.; BAKER, G. A.; DAI, S. Isothermogravimetric determination of the enthalpies of vaporization of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids. **Journal of Physical Chemistry B**, 2008. v. 112, n. 33, p. 10077–10081.
- MATTHIAS FINKENRATH. Cost and Performance of Carbon Dioxide Capture from Power Generation. **IEA Energy Papers**, 2011. Disponível em: <http://www.environmentportal.in/files/costperf_ccs_powergen.pdf>.
- MICHALET, X. Mean square displacement analysis of single-particle trajectories with localization error: Brownian motion in an isotropic medium. **Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics**, 2010. v. 82, n. 4, p. 1–13.
- NAIMS, H. Economics of carbon dioxide capture and utilization—a supply and demand perspective. **Environmental Science and Pollution Research**, 2016. v. 23, n. 22, p. 22226–22241. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-6810-2>>.
- PARK, S.; LEE, K. CARBON DIOXIDE UTILIZATION FOR GLOBAL SUSTAINABILITY Edited by. 2003.
- PHYS, J. C.; BERNARDINO, K. Effect of alkyl-group flexibility on the melting point of imidazolium-based ionic liquids Effect of alkyl-group flexibility on the melting point of imidazolium-based ionic liquids. 2020. v. 044504, n. May. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/5.0015992>>.
- SÁNCHEZ-BADILLO, J. *et al.* Thermodynamic, structural and dynamic properties of ionic liquids [C4mim][CF3COO], [C4mim][Br] in the condensed phase, using molecular

simulations. **RSC Advances**, 2019. v. 9, n. 24, p. 13677–13695.

SHARIATI, A.; PETERS, C. J. High-pressure phase behavior of systems with ionic liquids: II. The binary system carbon dioxide+1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate.

Journal of Supercritical Fluids, 2004. v. 29, n. 1–2, p. 43–48.

SHIFLETT, M. B.; SCURTO, A. M. Ionic liquids: Current state and future directions. **ACS Symposium Series**, 2017. v. 1250, p. 1–13.

SHUKLA, M.; SAH, S. A Comparative Study of Piperidinium and Imidazolium Based Ionic Liquids: Thermal, Spectroscopic and Theoretical Studies. **Ionic Liquids - New Aspects for the Future**, 2013. p. 9–12.

SILVEIRA, A. J. *et al.* A molecular dynamics study of the solvation of carbon dioxide and other compounds in the ionic liquids [emim][B(CN) 4] and [emim][NTf 2]. **Fluid Phase Equilibria**, 2019. v. 491, p. 1–11. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.03.007>>.

STUART HASZELDINE, R. Carbon capture and storage: how green can black be? **Science**, 2009. v. 325, n. 5948, p. 1647–1652.

THOMPSON, A. P. *et al.* LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. **Computer Physics Communications**, 2022. v. 271, p. 108171. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>>.

TIAN, Y. H. *et al.* Exploring electrochemical windows of room-temperature ionic liquids: A computational study. **Journal of Physical Chemistry B**, 2012. v. 116, n. 39, p. 11943–11952.

TOKUDA, H. *et al.* How ionic are room-temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties. **Journal of Physical Chemistry B**, 2006. v. 110, n. 39, p. 19593–19600.

VÁZQUEZ-MAYAGOITIA, Á. *et al.* An assessment of density functional methods for potential energy curves of nonbonded interactions: The XYG3 and B97-D approximations. **Journal of Chemical Theory and Computation**, 2010. v. 6, n. 3, p. 727–734.

WELTON, Tom. Ionic liquids: a brief history. **Biophysical Reviews**, 2018. v. 10, n. 3, p. 691–706.

XU, C.; CHENG, Z. Thermal stability of ionic liquids: Current status and prospects for future

development. **Processes**, 2021. v. 9, n. 2, p. 1–36.

XU, J. *et al.* **Fundamentals of Ionic Liquids**. [S.l.]: [s.n.], 2014.

ZAHN, S. *et al.* Intermolecular forces in an ionic liquid ([Mmim][Cl]) versus those in a typical salt (NaCl). **Angewandte Chemie - International Edition**, 2008. v. 47, n. 19, p. 3639–3641.

ZHANG, L.; AL-MAMUN, M. Investigating ionic liquids for optimizing lithium metal anode. **Green Energy and Environment**, 2022. v. 7, n. 2, p. 173–175. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.gee.2021.08.001>>.

ZHANG, S.; WANG, J. **Structures and Interactions of Ionic Liquids | Suojiang Zhang | Springer**. [S.l.: s.n., s.d.].

ZHANG, Z. *et al.* Life Cycle Environmental Implications of Ionic-Liquid-Based Carbon Capture and Storage Processes and Its Alternative Improvement Cases. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, 2020. v. 8, n. 49, p. 18106–18113.

ZHAO, Z. *et al.* Molecular Simulation and Experimental Study on Low-Viscosity Ionic Liquids for High-Efficient Capturing of CO₂. **Energy and Fuels**, 2022. v. 36, n. 3, p. 1604–1613.

ZHENG, D. *et al.* A review of imidazolium ionic liquids research and development towards working pair of absorption cycle. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2014. v. 37, p. 47–68. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.046>>.

Apêndices

Figura 25 - Energias decompostas obtidas da DM para o $[C_1C_{1im}][NTf_2]$.

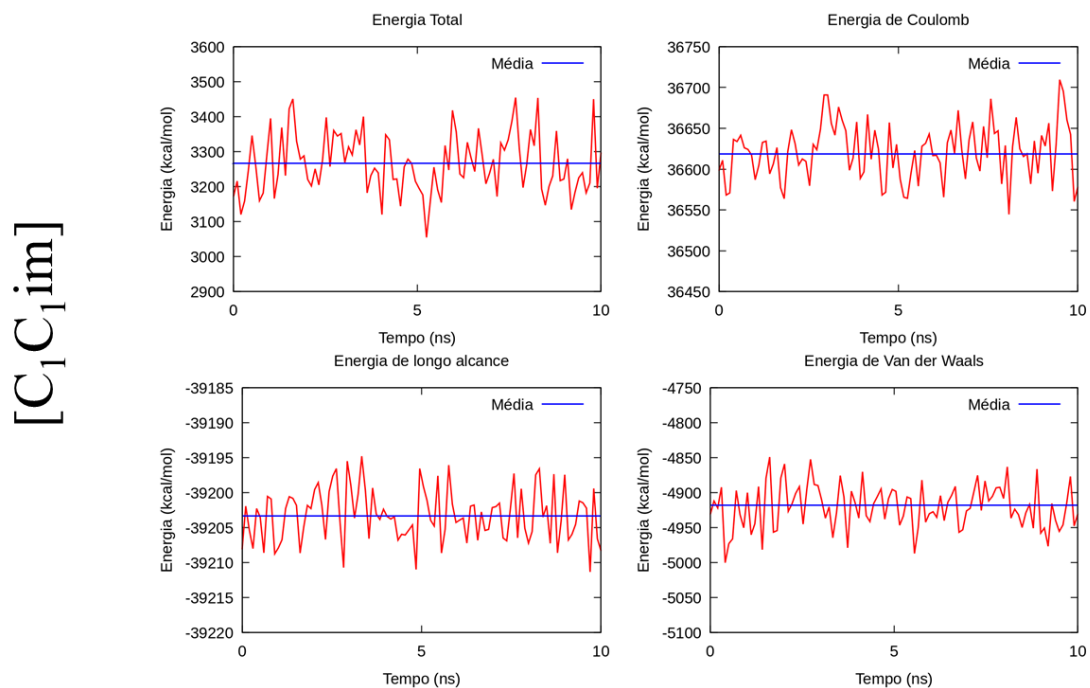


Figura 26 - Condições ambientes da simulação de produção para o $[C_1C_{1im}][NTf_2]$.

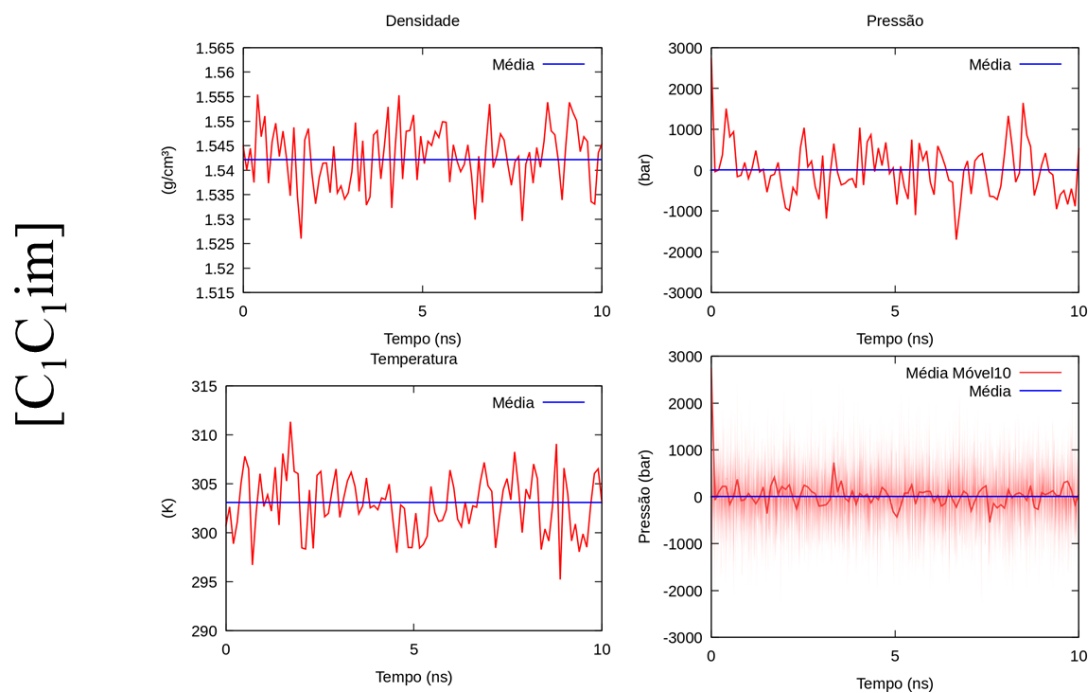


Figura 27 - Energias decompostas obtidas da DM para o $[C_2C_1C_{1im}][NTf_2]$.

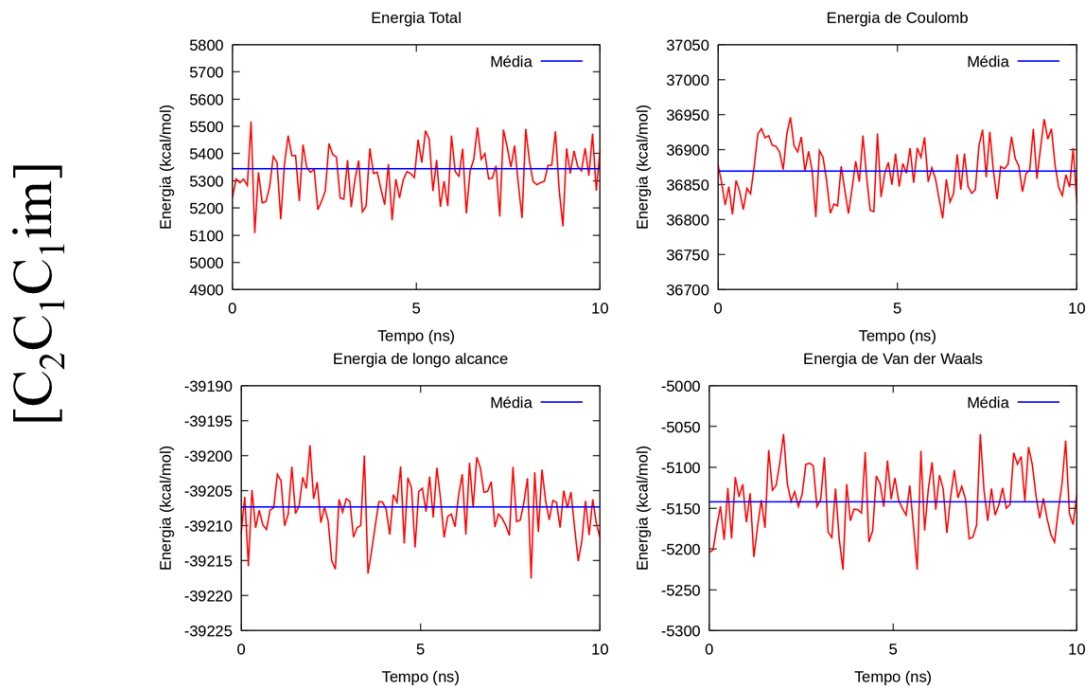


Figura 28 - Condições ambientes da simulação de produção para o $[C_2C_1C_{1im}][NTf_2]$.

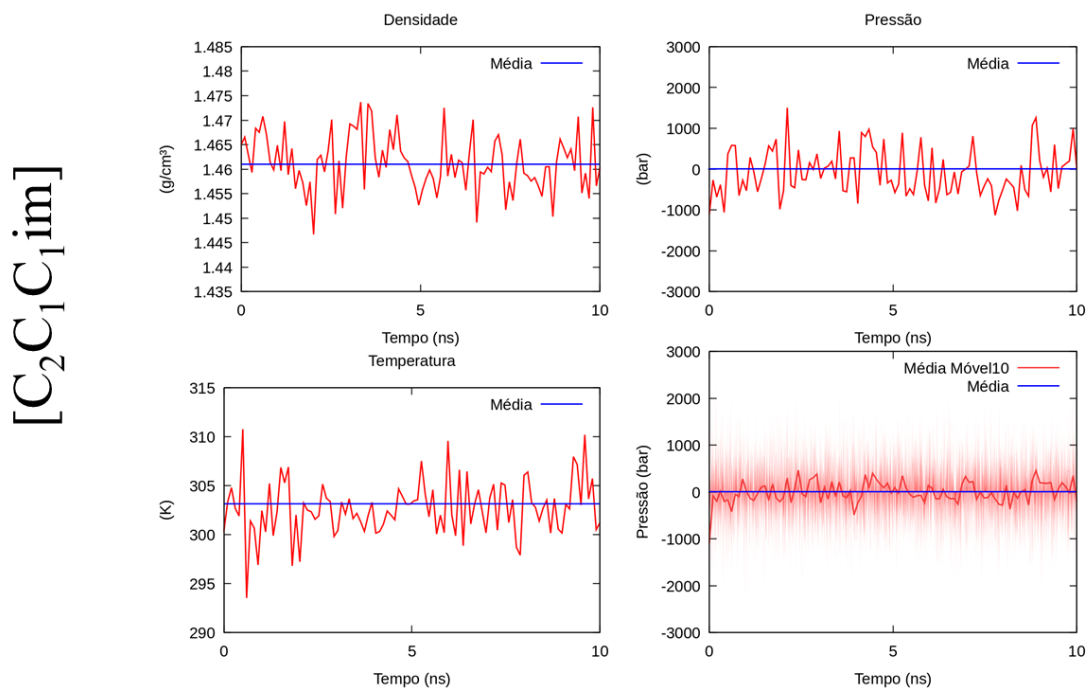


Figura 29 - Energias decompostas obtidas da DM para o $[C_2C_{1im}][NTf_2]$.

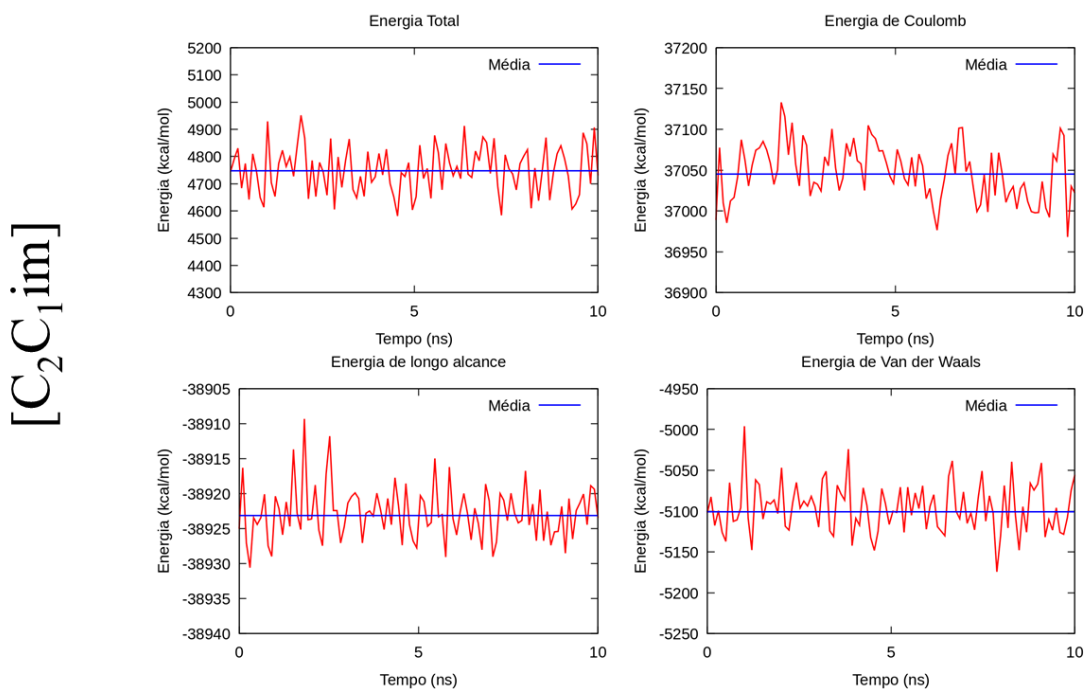
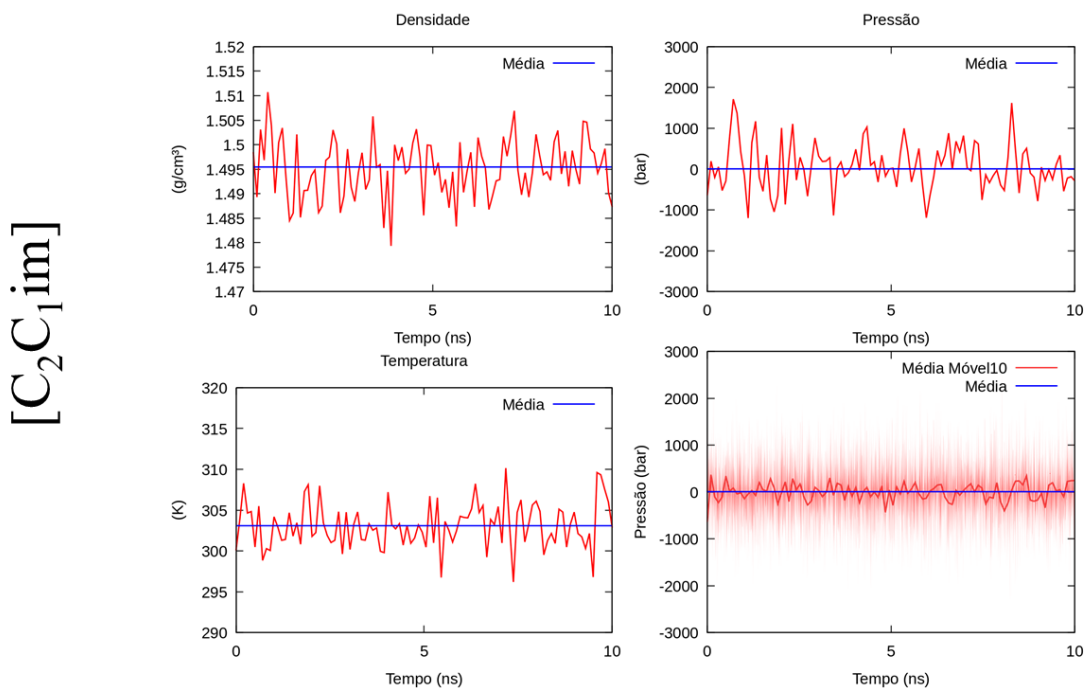


Figura 30 - Condições ambientes da simulação de produção para o $[C_2C_{1im}][NTf_2]$.



[C₂im]

Figura 31 - Energias decompostas obtidas da DM para o [C₂im] [NTf₂].

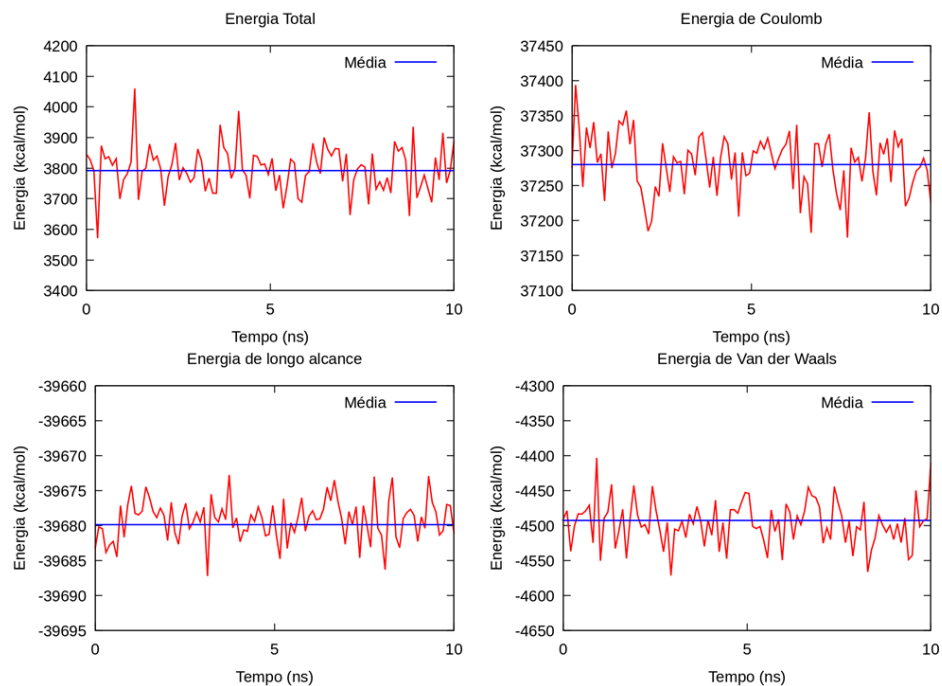


Figura 32 - Condições ambientes da simulação de produção para o [C₂im][NTf₂].

[C₂im]

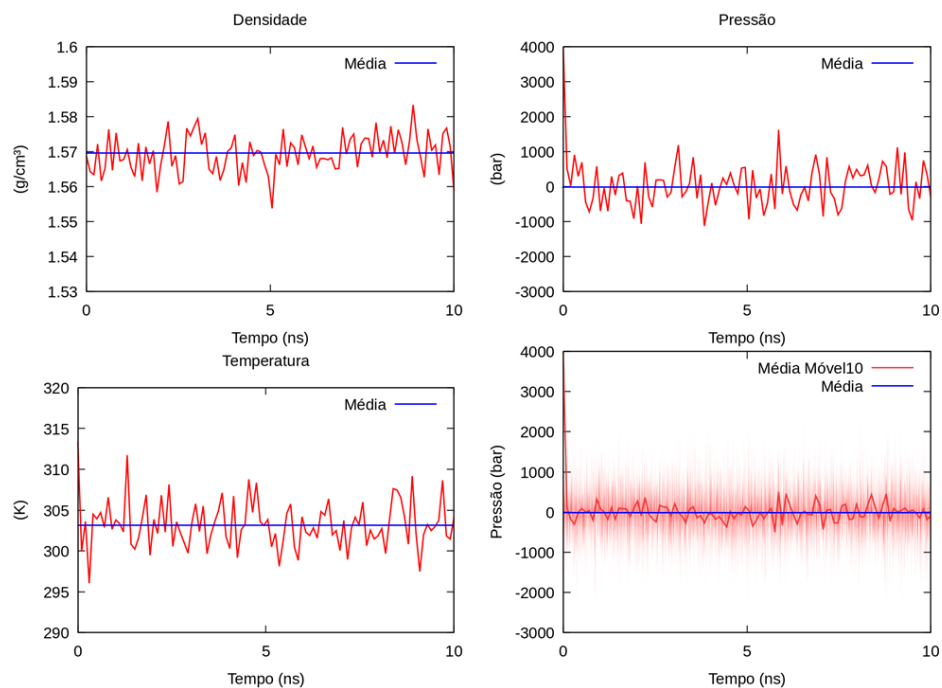


Figura 33 - Energias decompostas obtidas da DM para o $[C_2OHC_{1im}][NTf_2]$.

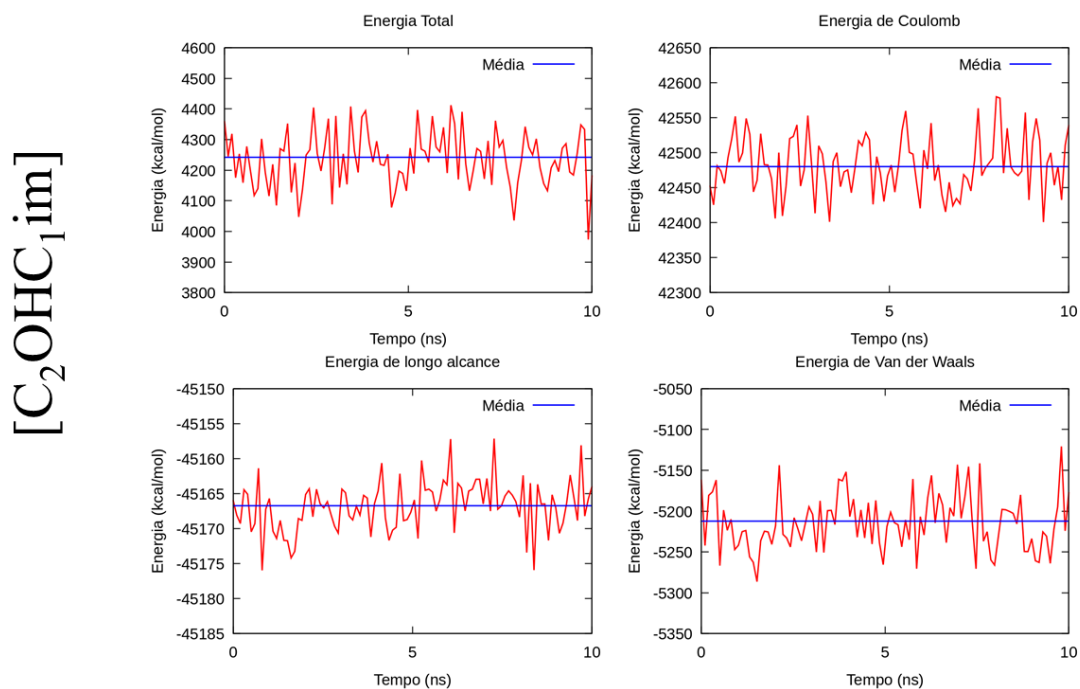


Figura 34 - Condições ambientes da simulação de produção para o $[C_2OHC_{1im}][NTf_2]$.

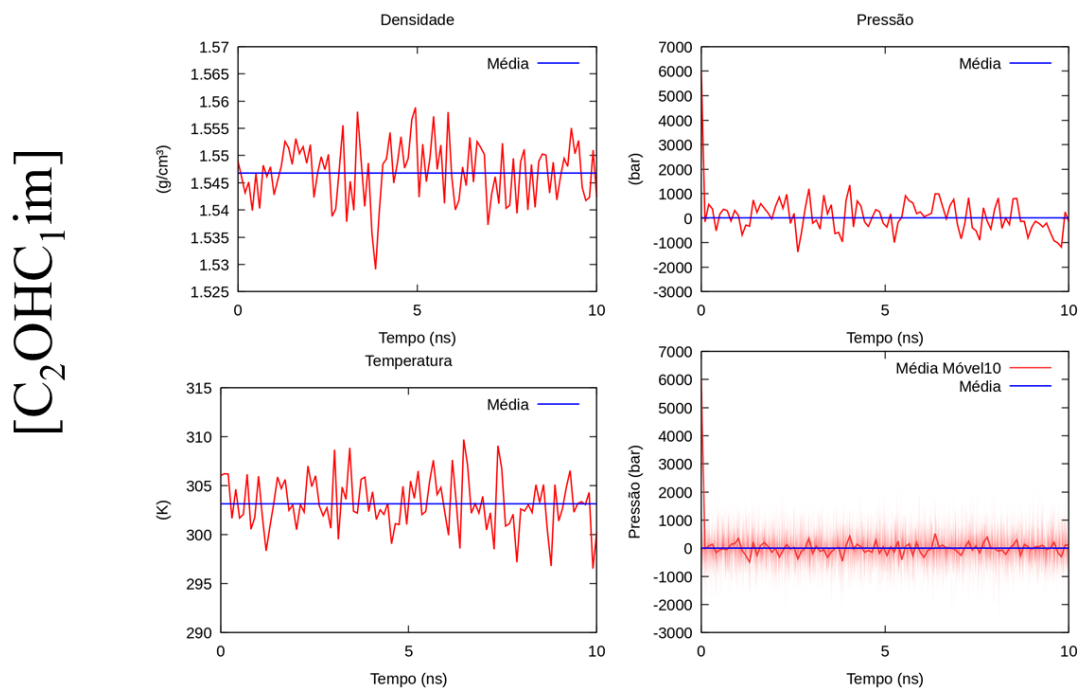


Figura 35 - Energias decompostas obtidas da DM para o $[C_3C_1im][NTf_2]$.

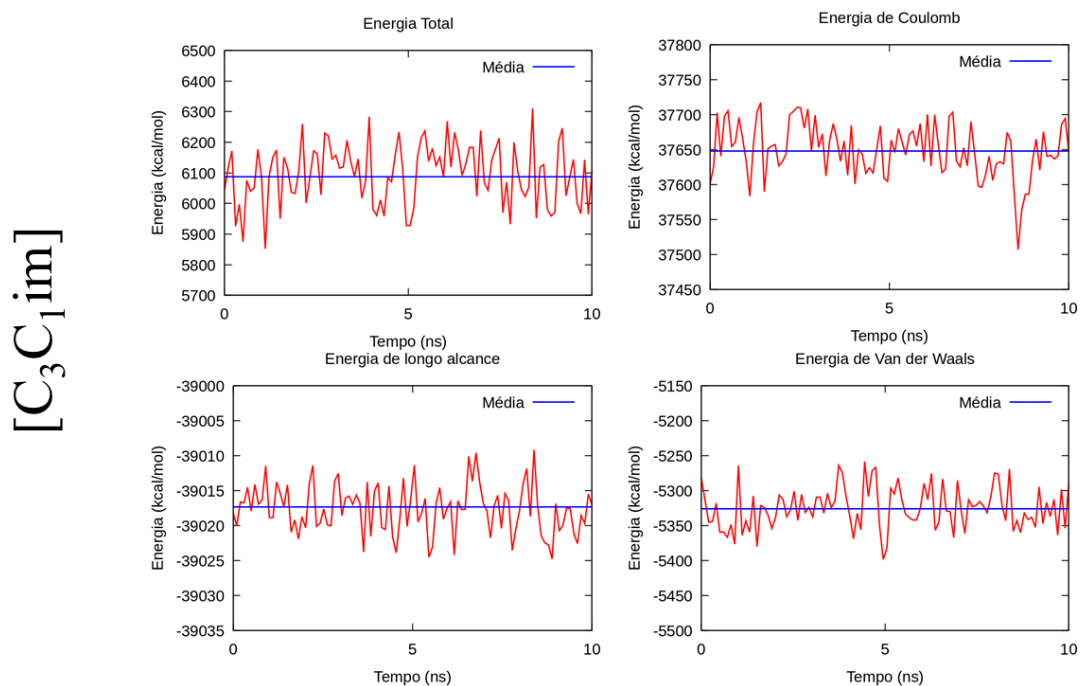


Figura 36 - Condições ambientais da simulação de produção para o $[C_2C_1im][NTf_2]$.

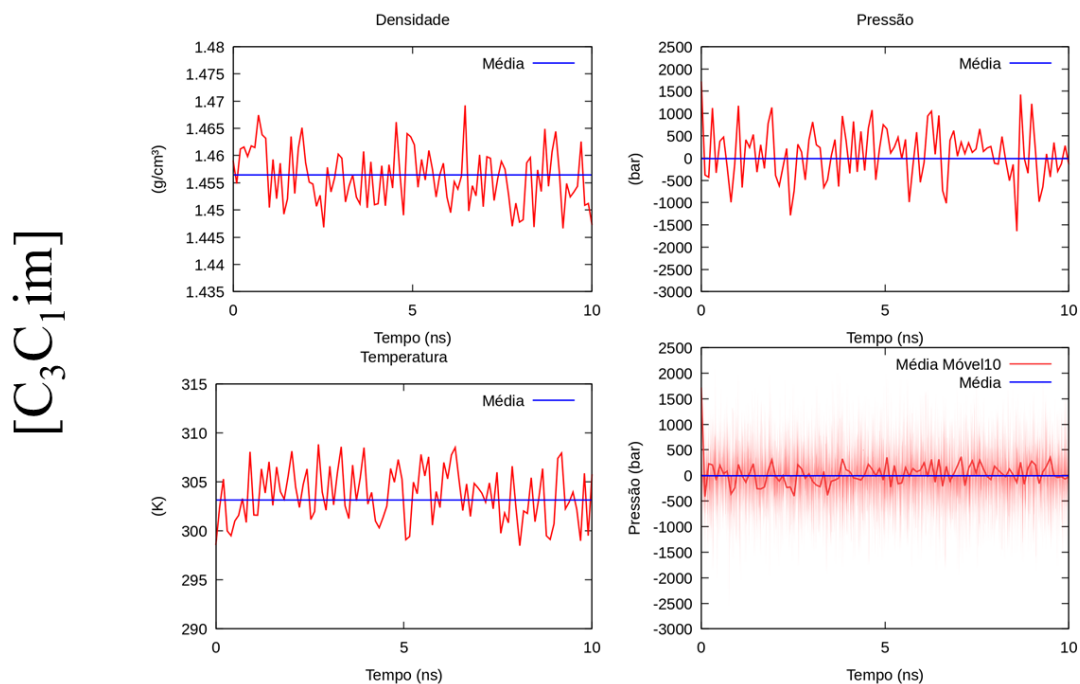


Figura 37 - Energias decompostas obtidas da DM para o $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$.

Figura 38 - Condições ambientais da simulação de produção para o $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$.

Figura 39 - Energias decompostas obtidas da DM para o $[C_4C_{1im}][NTf_2]$.

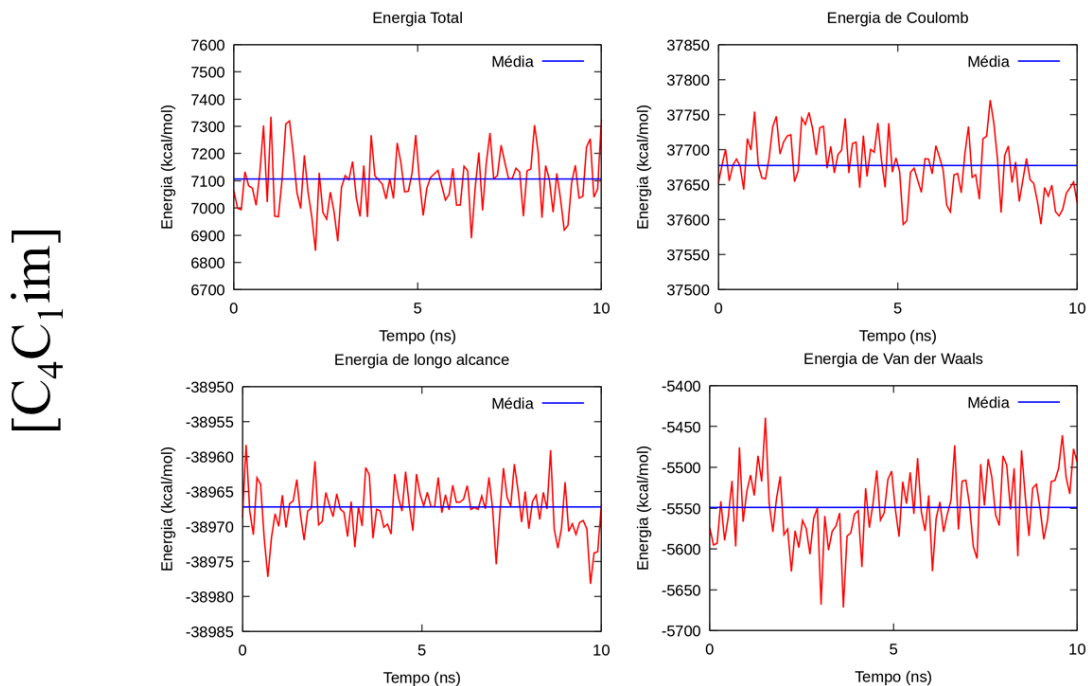


Figura 40 - Condições ambientes da simulação de produção para o $[C_4C_{1im}][NTf_2]$.

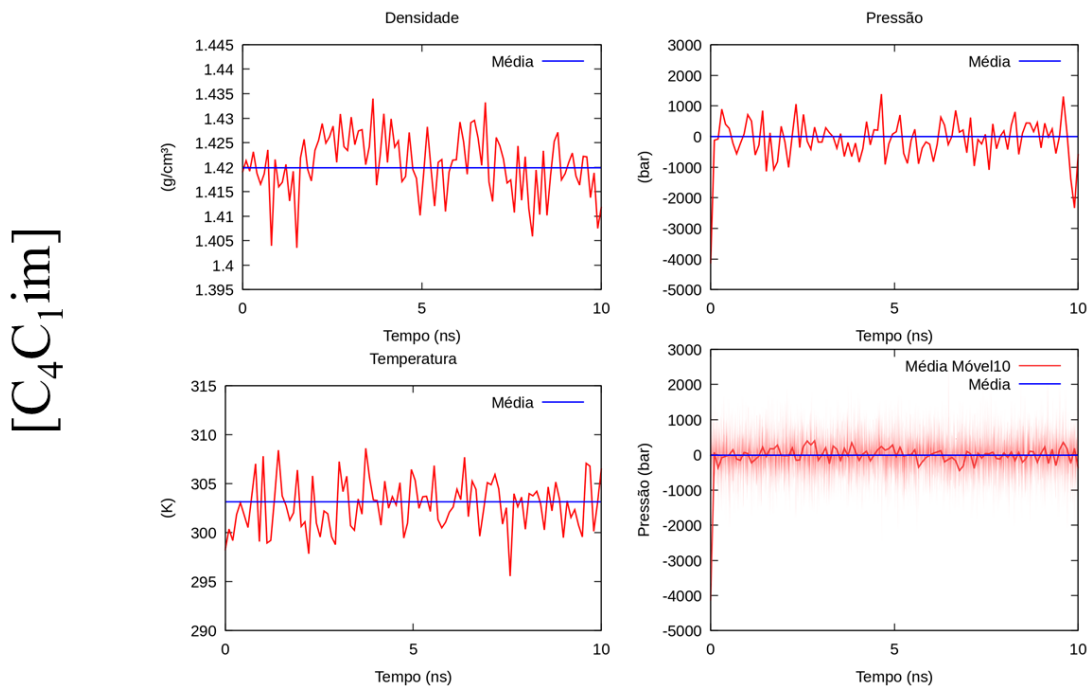


Figura 41 - Energias decompostas obtidas da DM para o $[C_4C_4im][NTf_2]$.

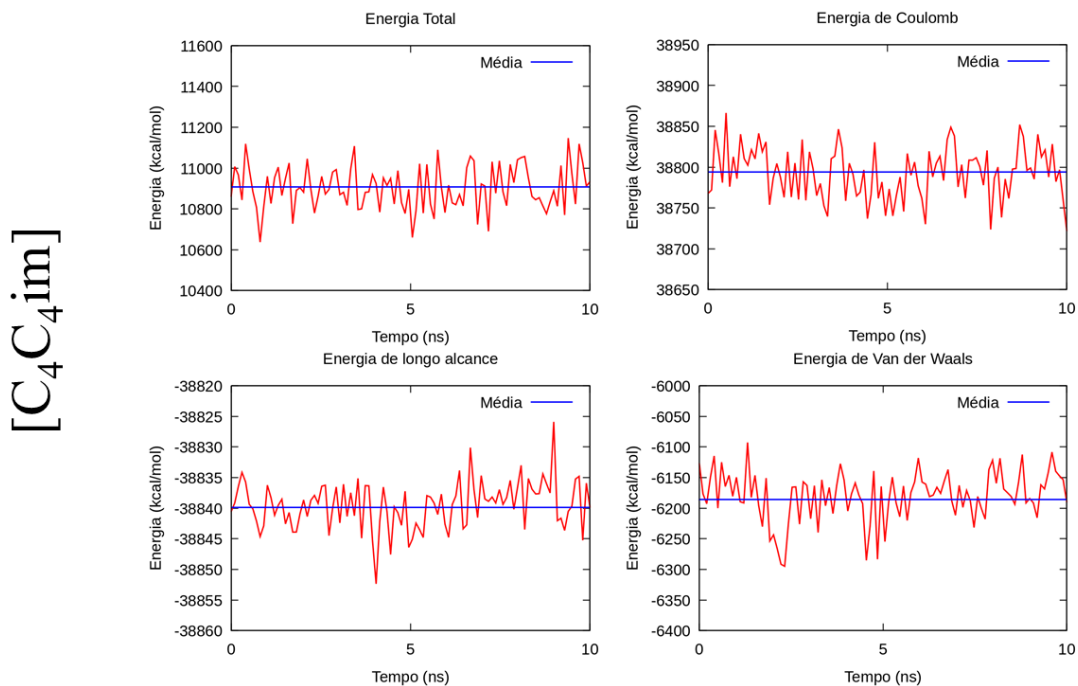


Figura 42 - Condições ambientes da simulação de produção para o $[C_4C_4im][NTf_2]$.

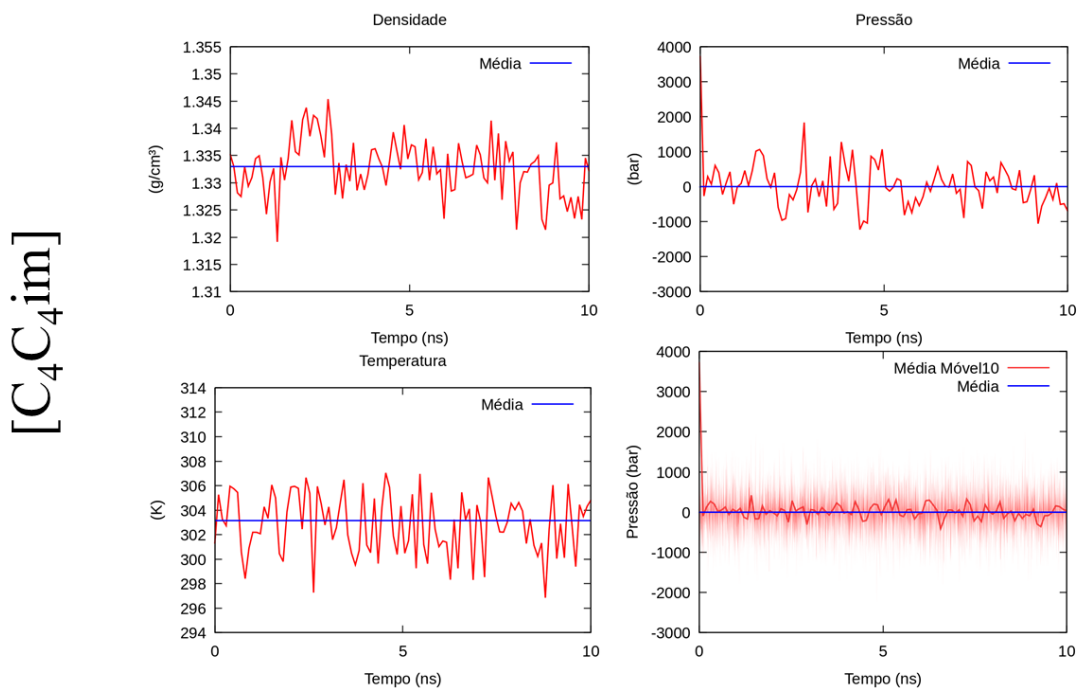


Figura 43 - Energias decompostas obtidas da DM para o $[C_8C_{1im}][NTf_2]$.

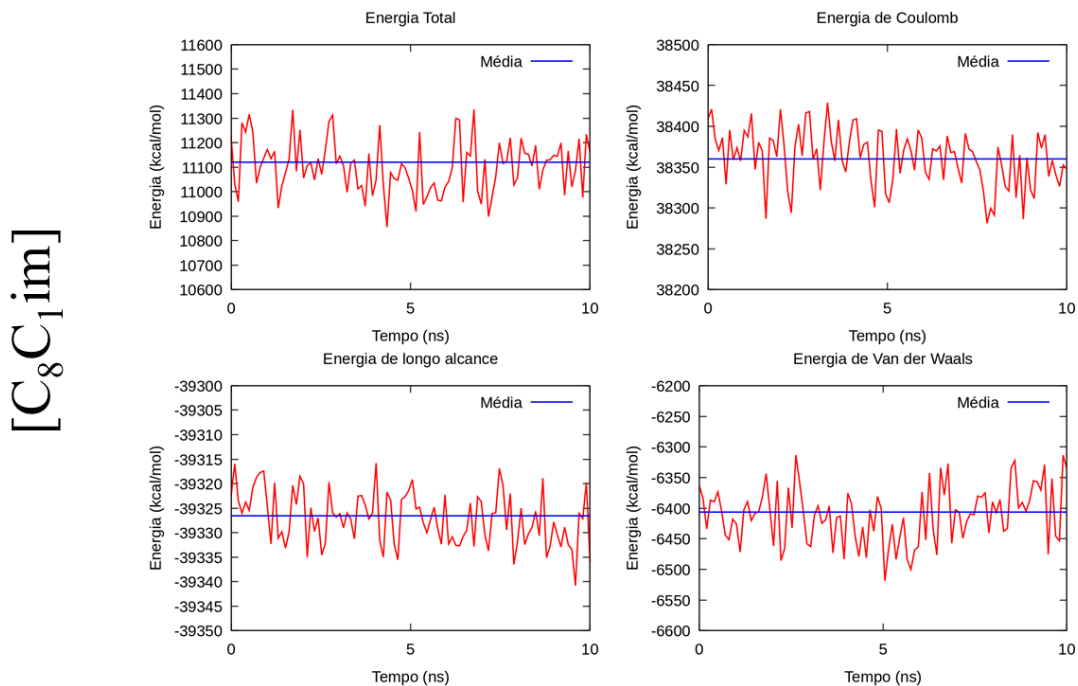


Figura 44 - Condições ambientes da simulação de produção para o $[C_8C_{1im}][NTf_2]$.

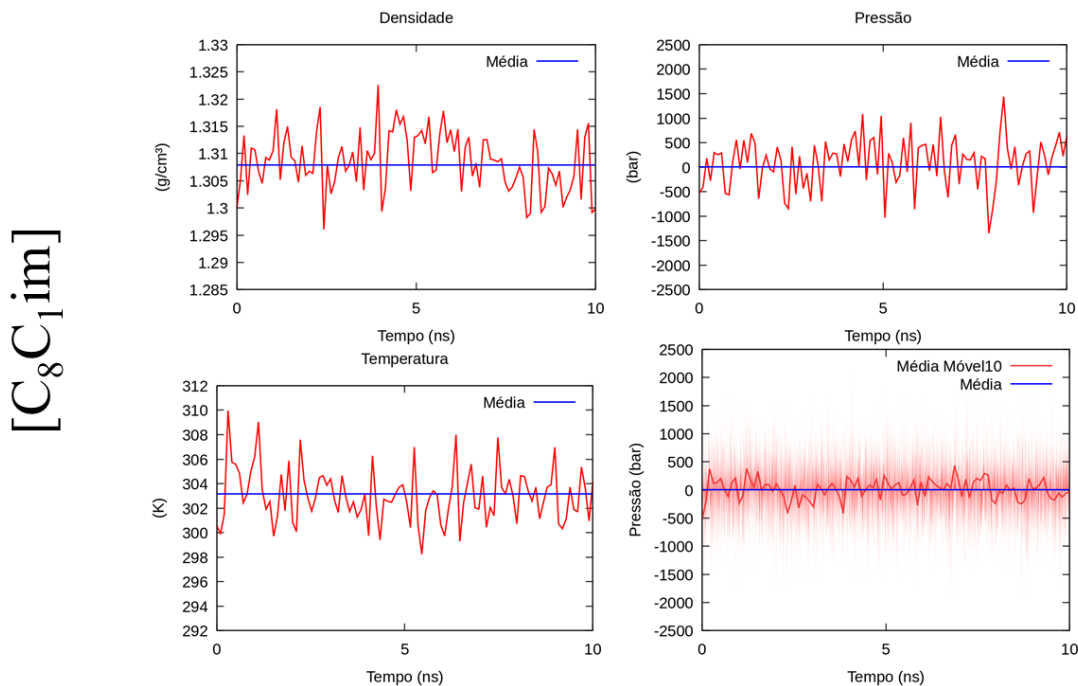


Figura 45 - Energias decompostas obtidas da DM para o $[C_8FC_{1im}][NTf_2]$.

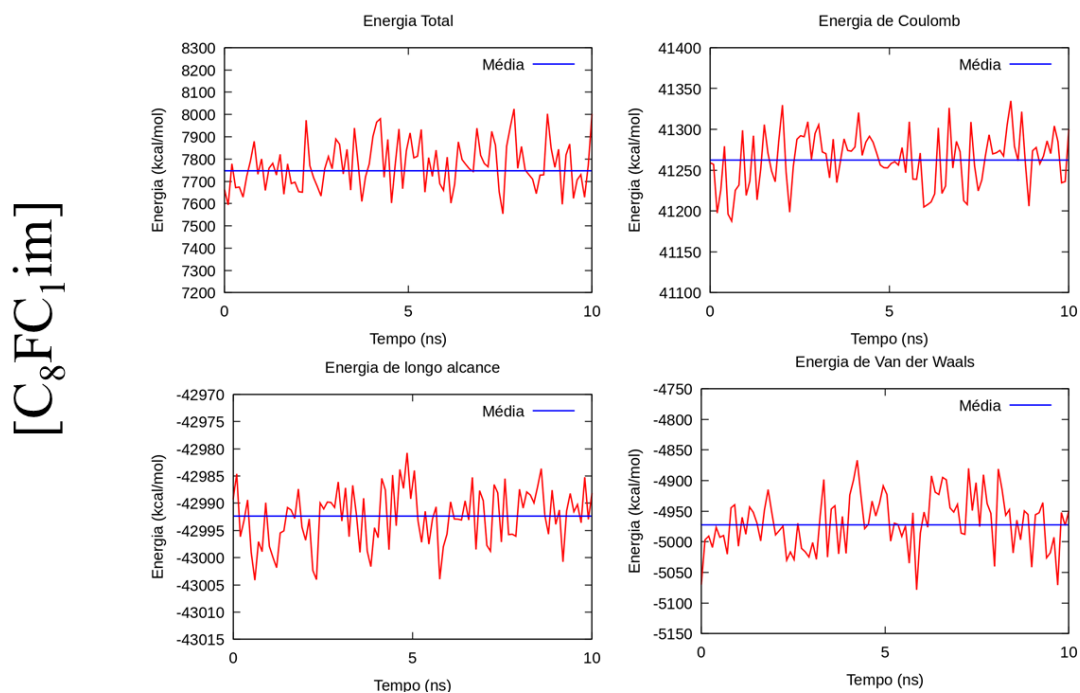


Figura 46 - Condições ambientes da simulação de produção para o $[C_8FC_{1im}][NTf_2]$.

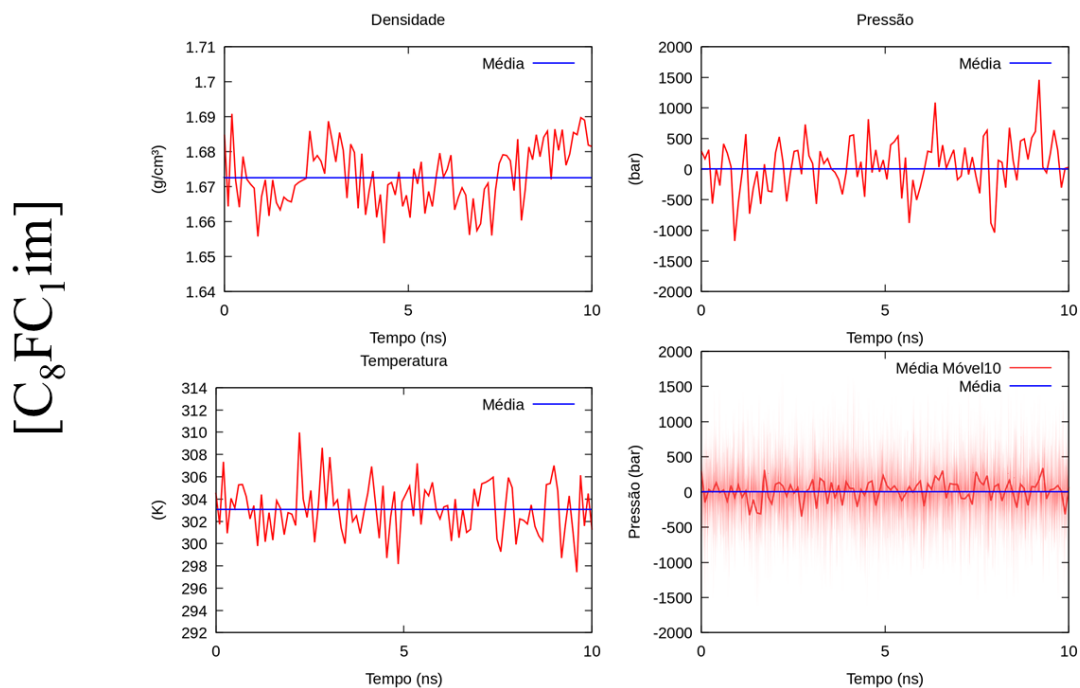


Figura 47 - Energias decompostas obtidas da DM para o $[C_{12}C_{1im}][NTf_2]$.

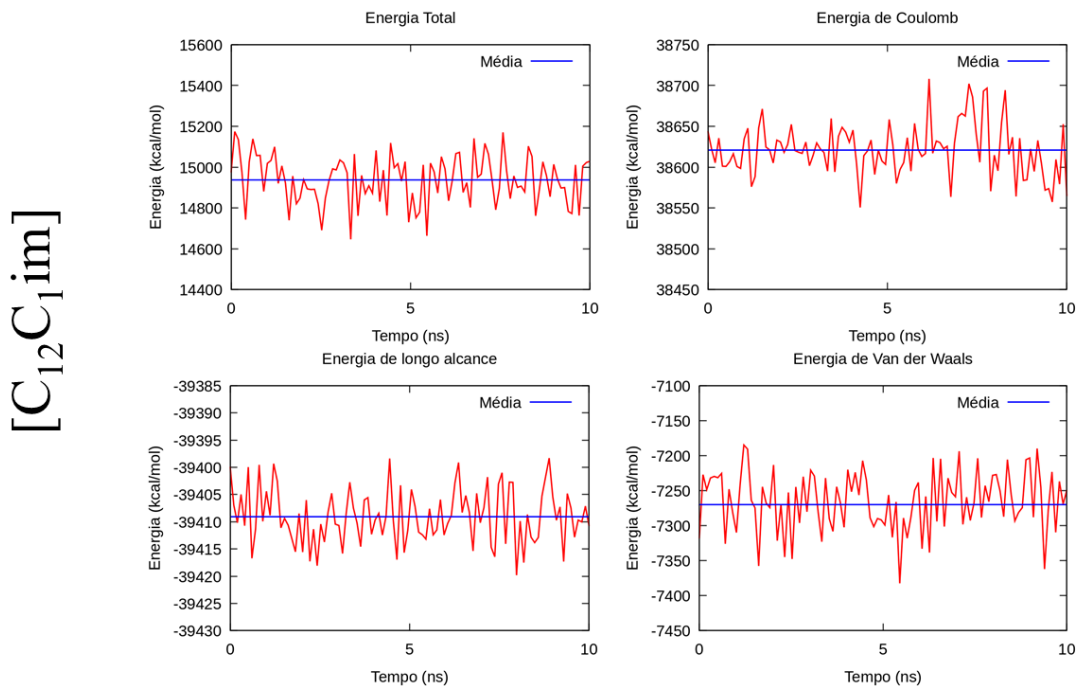


Figura 48 - Condições ambientais da simulação de produção para o $[C_{12}C_{1im}][NTf_2]$.

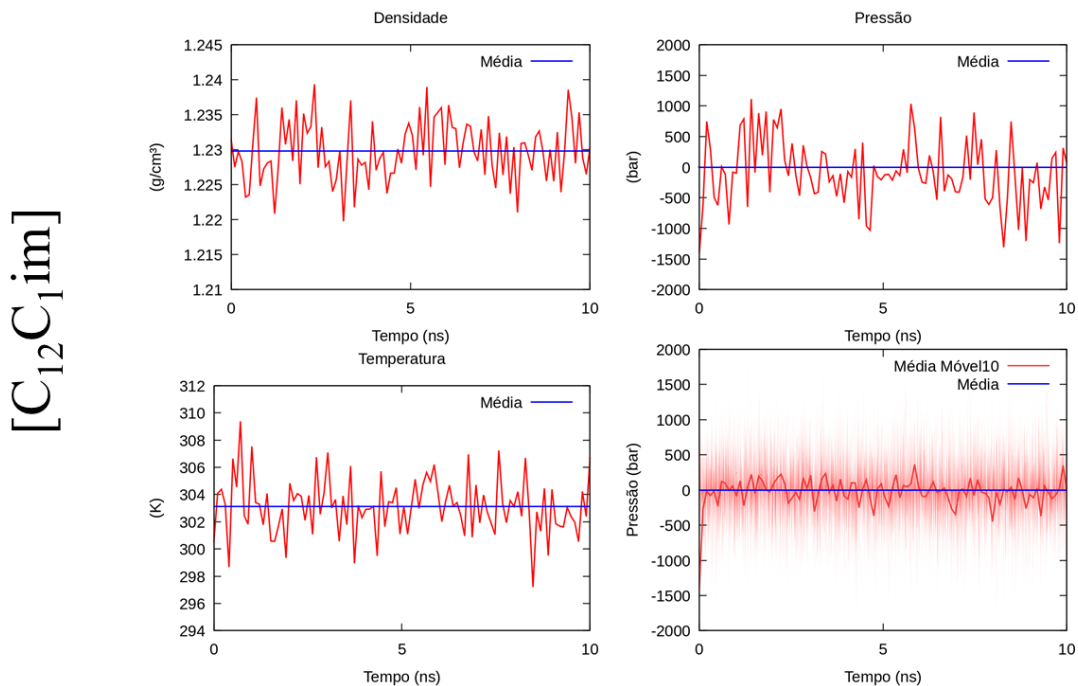


Figura 49 - Energias decompostas obtidas da DM para o [BenzC₁im] [NTf₂].

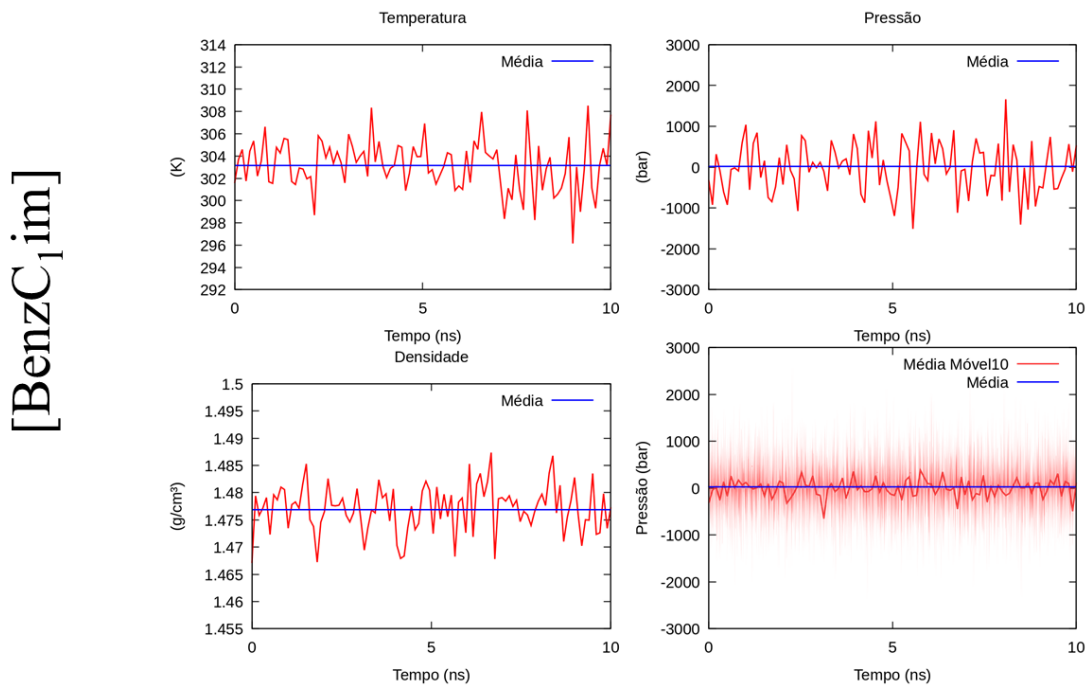


Figura 50 -Condições ambientes da simulação de produção para o [BenzC₁im][NTf₂].

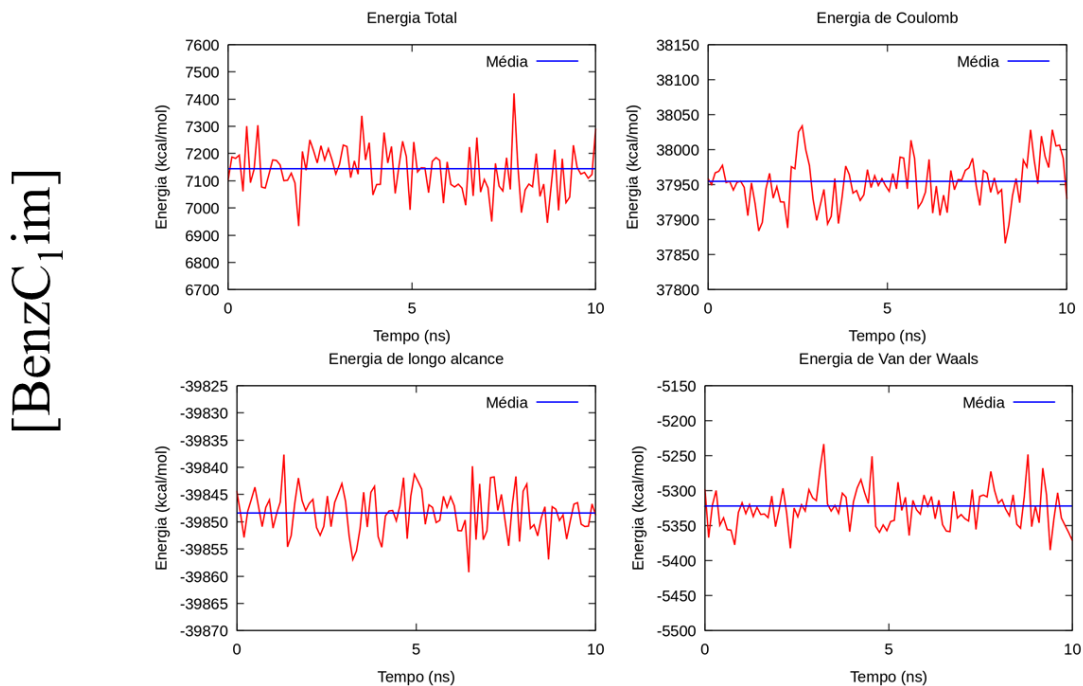


Figura 51 - Energias decompostas obtidas da DM para o $[C_6C_{1im}][NTf_2]$.

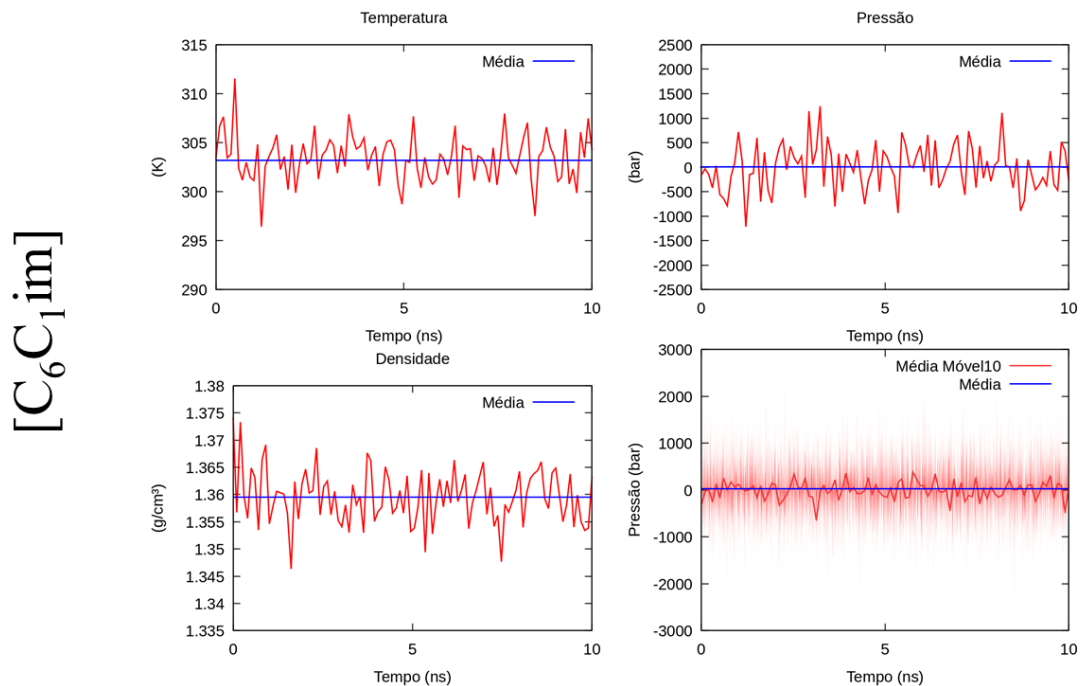


Figura 52 - Condições ambientes da simulação de produção para o $[C_6C_{1im}][NTf_2]$.

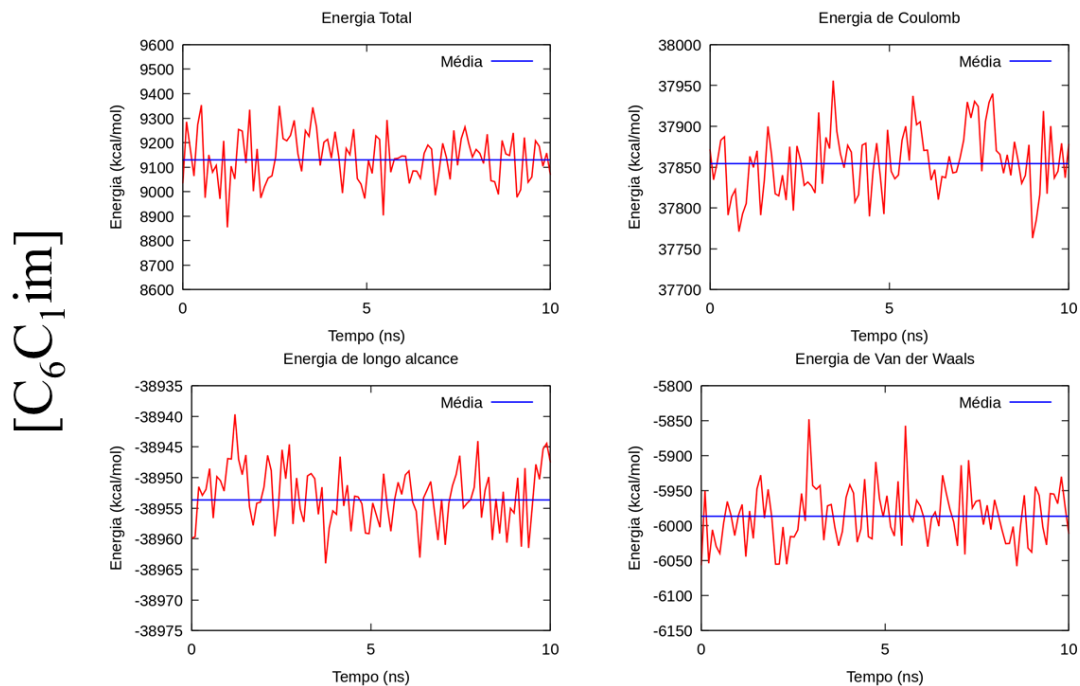


Tabela 1 – Tabela de Densidade dos LIs, valores calculados, experimental e referências dos artigos.

Lis	Calculada (g/mL)	Exper. (g/mL)	Referência
BenzC₁im	1,48	1,43	10.1021/je500185r
C₁₂C₁im	1,23	1,22	10.1021/acs.jced.5b00592
C₁C₁im	1,54	1,56	10.1021/je030187k
C₂OHC₁im	1,55	1,57	10.1021/acs.jced.0c00187
C₂C₁C₁im	1,46	1,49	10.1016/j.jct.2018.10.015
C₂C₁im	1,49	1,51	10.1021/je700205n
C₂im	1,57	1,57	10.1021/acs.jpcc.6b01945
C₃C₁im	1,46	1,47	10.1021/je060203o
C₄C₁C₁im	1,43	1,41	10.1016/j.jct.2018.10.015
C₄C₁im	1,42	1,43	10.1021/acs.jced.5b00592
C₄C₄im	1,33	1,34	10.1021/jp406374a
C₆C₁im	1,36	1,37	10.1021/je700329a
C₈C₁im	1,31	1,32	10.1021/acs.jced.5b00592
C₈FC₁im	1,67	1,70	10.1021/acs.jpcc.6b10301

Tabela 2 – Tabela de Viscosidade dos LIs, valores experimentais e referências dos artigos.

Lis	Exper. (Pa.s)	Referência
BenzC₁im	0,1013	10.1021/acs.iecr.9b03159
C₁₂C₁im	0,1010	10.1021/acs.jced.7b00242
C₁C₁im	0,0318	10.1021/jp406374a
C₂OHC₁im	0,0677	10.1016/J.JCT.2015.06.010
C₂C₁C₁im	0,0576	doi.org/10.1016/j.jct.2018.10.015
C₂C₁im	0,0269	10.1021/ie403065u
C₂im	0,0487	10.1016/j.fluid.2013.10.031
C₃C₁im	0,0363	10.1021/acs.jced.0c00187
C₄C₁C₁im	0,0795	10.1021/je200883w
C₄C₁im	0,0414	10.1021/ie403065u
C₄C₄im	0,0548	10.1021/jp406374a
C₆C₁im	0,0569	10.1016/j.fluid.2013.05.012
C₈C₁im	0,0718	10.1016/j.fluid.2019.112316
C₈FC₁im	0,8240	10.1021/acs.jpcc.6b10301

Tabela 3 – Tabela de valores experimentais da Constante de Henry dos LIs, temperatura das medições e referências dos artigos.

Lis	Exper. (MPa)	Temperatura (K)	Referência
BenzC₁im	4,48	303,15	10.1021/acs.iecr.9b03159
C₁₂C₁im	-	-	-
C₁C₁im	1,32	298,15	10.1021/je700297c
C₂OHC₁im	1,10	298,15	10.1021/ie0505209
C₂C₁C₁im	3,96	298,20	10.1021/ja039615x
C₂C₁im	3,56	298,20	10.1021/ja039615x
C₂im	-	-	-
C₃C₁im	3,70	298,15	10.5012/bkcs.2009.30.8.1749
C₄C₁C₁im	-	-	-
C₄C₁im	3,34	-	10.1021/je700297c
C₄C₄im	-	-	-
C₆C₁im	3,44	298,15	10.1021/ie0704142
C₈C₁im	3,51	-	10.1021/je700297c
C₈FC₁im	1,50	298,15	10.5012/bkcs.2009.30.8.1749

Tabela 4 – Tabela de Coeficiente de Difusão dos LIs, valores calculado e experimental e referências dos artigos.

Lis	Calculado (10^{-9} m/s²)	Exper. (10^{-9} m/s²)	Referência
BenzC₁im	-	-	-
C₁₂C₁im	2,72	0,0033	10.1021/acs.jpcc.9b01274
C₁C₁im	3,35	0,0920	10.1021/jp044626d
C₂OHC₁im	-	-	-
C₂C₁C₁im	6,28	0,2800	10.1002/cphc.201701354
C₂C₁im	2,02	0,1080	10.1021/jp004132q
C₂im	4,09	0.0251	10.1021/acs.jpcc.9b01274
C₃C₁im	-	-	-
C₄C₁C₁im	-	-	-
C₄C₁im	5,77	0,0590	10.1021/jp044626d
C₄C₄im	-	-	-
C₆C₁im	4,12	0,0410	10.1021/jp044626d
C₈C₁im	2,75	0,0300	10.1021/jp044626d

Figura 53 - Correlação do Coeficiente de difusão calculado e experimental.

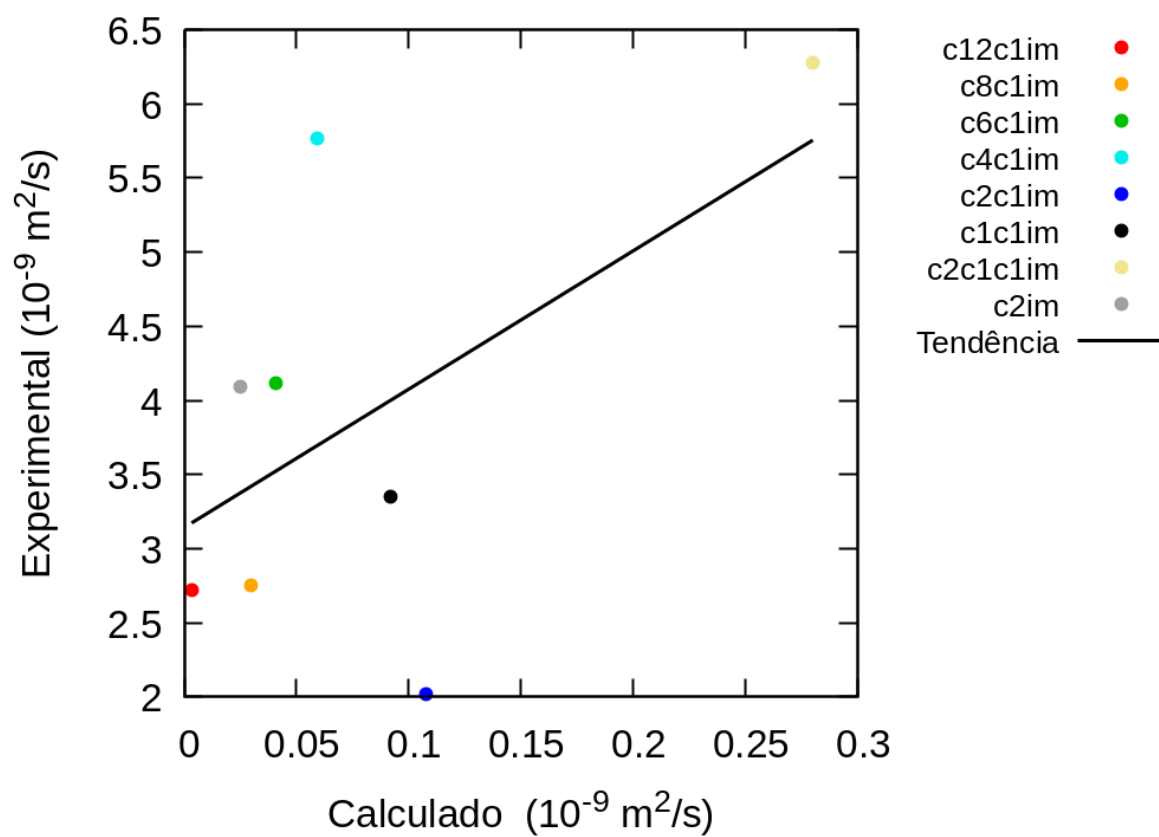


Figura 54 - Interações atrativas fortes dos volumes das superfícies de interação obtidas pelo NCI para as vizinhanças dos cátions.

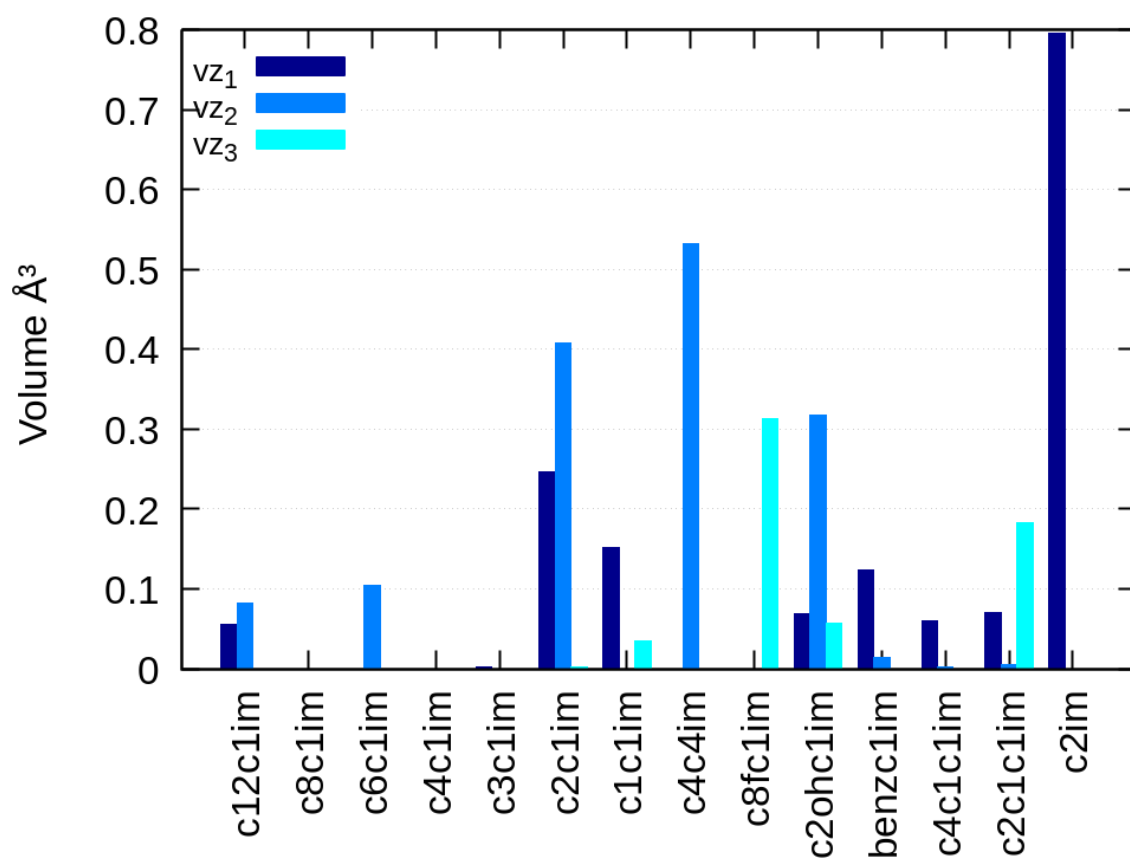


Figura 55 - Função de distribuição radial do cátion como a referência e a molécula observada.

